Ueber

Veresterung, Esterverseifung

und

Salzbildung

bei

arylierten Essigsäuren

und

einigen Abkömmlingen derselben

Von

Dr. Joseph Gyr.

FREIBURG
Buchdruckerei Gebrüder Fragnière
—
1908

Ueber

Veresterung, Esterverseifung

und

Salzbildung

bei

arylierten Essigsäuren

und

einigen Abkömmlingen derselben.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Habilitationsschrift

vorgelegt an der Universität Freiburg (Schweiz)

zur Erlangung der Venia legendi.

Von

Dr. Joseph Gyr.

FREIBURG

Buchdruckerei Gebrüder Fragnière

—

1908

Meinem Hochverehrten Lehrer

HERRN PROF. DR A. BISTRZYCKI

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545315_0007

Einleitung.

In seinen umfangreichen Arbeiten über die Leitfähigkeit organischer Säuren hat Ostwald nachgewiesen, daß der saure Charakter der Essigsäure stark gesteigert wird, wenn man ihre Methylwasserstoffatome nach einander durch Chlor ersetzt. So fand Ostwald, daß die Affinitätskonstante der Essigsäure 0,00180 [1]) beträgt, daß dieselbe bei der Monochloressigsäure auf 0.155 [2]) steigt, bei der Dichloressigsäure auf 5,14 [3]) und schließlich bei der Trichloressigsäure auf 121 [4]), so daß sich die Konstanten der Essigsäure und Trichloressigsäure verhalten wie 1,5 : 1 000 000.

Diese halogenierten Essigsäuren sind nicht nur auf ihre Leitfähigkeit, sondern wiederholt auch auf ihre Esterifizierungsgeschwindigkeit untersucht worden, und es schien aus den Arbeiten von Lichty [5]), der die Esterifikationsbestimmungen mit einem Gemisch von Alkohol und Säure ohne Katalysator ausführte, sich die Gesetzmäßigkeit zu ergeben, daß mit zunehmender Zahl der Chloratome die Esterifikationsgeschwindigkeit gleichfalls stark wachse. Die Befunde standen im Einklang mit einer von Conrad und Bruckner [6]) vermuteten Regel, als ob die Esterifikationsgeschwindigkeit (wie auch die Geschwindigkeit der Verseifung) ein- und mehrbasischer Säuren der Fettreihe in gleichem Sinne steige und falle wie die Affinitätskonstanten dieser Säuren. Allein diese scheinbare Gesetzmäßigkeit erwies sich mit zunehmendem experimentellem

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **3**, 174 (1889); [2]) ebenda S. 176; [3]) ebenda S. 177; [4]) ebenda S. 177.

[5]) Americ. Chem. Journ. **17**, 27 (1895); **18**, 590 (1896).

[6]) Zeitschr. f. phys. Chem. **7**, 290 (1891).

Material durch die Tatsachen keineswegs immer bestätigt [1]), und speziell an den genannten halogensubstituierten Essigsäuren wurde gerade im Gegensatz zu dem Befunde von Lichty durch Sudborough und Lloyd [2]) der Nachweis geliefert, daß die Esterifikationsgeschwindigkeit mit wachsendem Chlorgehalt abnimmt, falls die Esterifizierung mittels alkoholischer Chlorwasserstoffsäure als Katalysator durchgeführt wird, und zwar fanden sie

für die Essigsäure		die Konstante	3,661,
„ „	Monochloressigsäure	„ „	2,432,
„ „	Dichloressigsäure	„ „	0,0640,
„ „	Trichloressigsäure	„ „	0,0372.

Sudborough und Lloyd machen hier auf die abweichenden Resultate bei der Esterifikation durch Autokatalyse und Katalyse aufmerksam und halten dafür, daß im ersteren Falle, also bei der Esterifikation ohne Katalysator, die Stärke der Säure eine Rolle spiele, während im zweiten Falle, bei Anwendung eines Katalysators, ihre Konstitution von Bedeutung sei.

Ersetzt man in der Essigsäure ein Methylwasserstoffatom durch eine Phenylgruppe, so ist zu erwarten, daß die entstehende arylierte Essigsäure ähnlich der Monochloressigsäure eine Steigerung ihres sauren Charakters erkennen lasse. Tatsächlich kommt der Phenylessigsäure nach den Messungen Ostwalds [3]) eine höhere Affinitätskonstante zu, als der Essigsäure, nämlich 0,00556. Die Essigsäure ist also durch den Eintritt der Phenylgruppe im Verhältnis von 1 : 3,1 stärker geworden.

Man könnte sich deshalb zu dem Schlusse berechtigt glauben, daß durch weitere Einführung von Phenylgruppen die sauren Eigenschaften sich noch mehr steigern würden. Leider sind nun die Affinitätskonstanten für die Diphenyl- und Triphenylessigsäure nicht bekannt. Allein die Richtigkeit

---

[1]) Vergl. Bredig, Zeitschr. f. phys. Chem, (Ref.) **21**, 149.
[2]) Journ. Chem. Soc. **75**, 467 (1899).
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **3**, 270 (1889).

einer solchen Annahme scheint sich zu bestätigen, wenn man die Glycolsäure, Mandelsäure und Benzilsäure zum Vergleich heranzieht, deren Affinitätskonstanten bestimmt sind und in der Tat mit zunehmenden Phenylgruppen am α-Kohlenstoffatom ebenfalls größere Werte aufweisen:

Glycolsäure	$CH_2(OH)—COOH$	$K = 0.0152$ [1]
Mandelsäure	$C_6H_5—CH(OH)—COOH$	$K = 0.0417$ [2]
Benzilsäure	$(C_6H_5)_2—C(OH)—COOH$	$K = 0.092$ [3]

Es müßten demnach der Triphenylessigsäure stärker saure Eigenschaften zukommen als der Essigsäure und den andern phenylierten Essigsäuren. Dies widerspricht aber anscheinend den Angaben der Literatur. So nennen sie Elbs und Tölle[4]) eine „so schwache Säure, daß nach dem gewöhnlichen Verfahren ihre Salze gar nicht gewonnen werden können"; beim Eindunsten ihrer verdünnten ammoniakalischen Lösung gibt sie alles Ammoniak ab; beim Abdampfen einer Lösung in alkoholischer Kalilauge an der Luft bleibt die freie Säure neben Kaliumkarbonat zurück. Aber auch noch in anderer Hinsicht nimmt diese Säure eine eigentümliche Sonderstellung ein. So fanden Heyl und V. Meyer[5]), daß sie bei dreistündigem Kochen in methylalkoholischer Salzsäure sich nur zu 20 Prozent verestern lasse, und sie führten die geringe Esterifizierbarkeit darauf zurück, daß die drei an das α-Kohlenstoffatom gebundenen Kohlenstoffatome des Benzolkerns tertiär seien.

Seit einigen Jahren ist nun die Triphenylessigsäure[6]) leichter zugänglich geworden, und auch für eine Reihe anderer

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **3**, 183 (1889); [2]) ebenda S. 272.
[3]) ebenda **5**, 422 (1890).
[4]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **32**, 622 (1885).
[5]) Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 2789 (1895).
[6]) Bistrzycki u. Herbst, ebenda **36**, 145 (1903); J. Schmidlin, ebenda **39**, 634 (1906); **41**, 441 (1908); Bistrzycki u. Mauron ebenda **40**, 4063 (1907); vergl. auch Tschitschibabin, ebenda **40**, 3969 (1907).

rein aromatischer tertiärer Säuren[1]) sind bequeme Darstellungsmethoden gefunden worden. Es ließ sich erwarten, daß auch bei diesen letztern Säuren die auffallend geringe Neigung zur Esterifikation und zur Salzbildung sich wiederholen werde. Tatsächlich fanden Bistrzycki und Nowakowski[2]), daß die p-Oxytriphenylessigsäure ebenfalls eine nur geringe Azidität besitzt, daß sie sich mit Sodalösung nicht titrieren lasse und auch die festen neutralen Kalium-, Natrium- und Bariumsalze sich nicht fassen ließen; ferner wollte ihnen die Esterifikation der Säure nach dem Verfahren von E. Fischer und Speier[3]) nicht gelingen; wiederum gestaltete sich die Verseifung des Methylesters einer andern tertiären Säure, der p-Methoxytriphenylessigsäure ungemein schwierig. Von der m-Kresyldiphenylessigsäure konnten sie kein beständiges Silbersalz erhalten; ein Kupfersalz der o-Kresyldiphenylessigsäure zeigte nicht den normalen Kupfergehalt. — Geipert[4]) konstatierte an der 4-Oxy-2,5-dimethyl-triphenylessigsäure wiederum eine sehr geringe Azidität; etwas stärker fand er diese an der p-Thymolyl-diphenylessigsäure; hingegen war letztere Säure vermittels Alkohol und Salzsäuregas ebensowenig esterifizierbar wie die p-Oxytriphenylessigsäure und zwar weder in der Kälte, noch auch in der Wärme.

H. v. Liebig[5]) nennt die von ihm untersuchte 3.5-Dioxytriphenylessigsäure im Gegensatz zur Triphenylessigsäure eine sehr starke Säure; jedoch auch sie bietet der Esterifikation Schwierigkeiten und ebenso der Verseifung ihrer Ester.

---

[1]) Bistrzycki und Nowakowski, Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3063 (1901); Bistrzycki und Wehrbein, ebenda **34**, 3079 (1901); Geipert, ebenda **37**, 664 (1904); v. Liebig, ebenda **36**, 3046, 3051 (1903), Journ. f. prakt. Chem. N. F. **72**, 146 (1905); Bistrzycki und v. Siemiradzki, Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 65 (1906); Bistrzycki und Mauron, ebenda **40**, 4060 (1907); Bistrzycki u. Blaser, ebenda **41**, 692 (1908); Tarczynski, Dissertation, Freiburg, Schweiz, 1904; v. Liebig, Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 1645 (1908).

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3063 (1901).

[3]) ebenda **28**, 1150, 3252 (1895).

[4]) ebenda **37**, 667, (1904).

[5]) ebenda **37**, 4037 (1904); Journ. f. prakt. Chem. N. F. **72**, 106 (1905).

Neben diesem merkwürdigen Verhalten ist aber an den tertiären aromatischen Säuren und zwar zuerst an der p-Oxytriphenylessigsäure durch Bistrzycki und Herbst[1]) noch eine sehr interessante Reaktion beobachtet worden. Beim Auflösen dieser Säuren in konz. Schwefelsäure spalten sie nämlich meist schon bei Zimmertemperatur oder dann beim Erwärmen quantitativ Kohlenmonoxyd ab und gehen dabei in die betreffenden Carbinole über[2]) [3]). Wenn diese Abspaltung von Kohlenmonoxyd sich wohl auch bei nicht tertiären Säuren nachweisen läßt, so ist sie in diesem Falle doch nicht so vollständig, und es ist von Interesse, einen Vergleich der genannten Reaktion an der Phenyl-, Diphenyl- und Triphenylessigsäure anzustellen. Es gab

die Phenylessigsäure 2,93 % CO = 14,2 % der theoret. Menge
„ Diphenylessigsäure 8,61 % „ = 65,2 % „ „ „ [4])
„ Triphenylessigsäure 9,83 % „ = 100,0 % „ „ „ [5])

Neuerdings ist die gleiche Fähigkeit zur Abspaltung von Kohlenmonoxyd auch an den betreffenden Säurechloriden nachgewiesen worden[6]), und zwar erfolgt sie, wie Bistrzycki und Landtwing am Triphenyl-acetylchlorid und Diphenyl-p-tolylacetylchlorid zeigten, durch einfaches Erhitzen quantitativ, während der bei dem Diphenylessigsäurechlorid erhaltene Betrag bedeutend hinter dem theoretisch berechneten zurücksteht. Recht bemerkenswert ist auch die von den gleichen

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3073 (1901).

[2]) Bistrzycki und Zurbriggen, Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 3558 ((1903); Bistrzycki u. Schick, ebenda **37**, 656 (1904); Bistrzycki und Gyr, ebenda **37**, 662 (1904); **38**, 839, (Anm. 2), 1822 (1905); Bistrzycki und v. Siemiradzki, ebenda **39**, 63, Anm. 3. (1906); Tarczynski, Inaug.-Dissert. S. 34.

[3]) Auch tertiäre aliphatische Säuren, wie die Trimethylessigsäure, geben leicht Kohlenmonoxyd ab. (Vergl. Bistrzycki u. Mauron, Ber. d. D. chem. Ges. **40**, 4370 (1907).

[4]) Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 64.

[5]) ebenda, **38**, 839, Anm. 2; 1822 (1905).

[6]) J. Schmidlin u. Hodgson, ebenda **41**, 443; Bistrzycki und Landtwing, ebenda **41**, 686 (1908).

Autoren, sowie von J. Schmidlin und Hodgson nachgewiesene Beständigkeit dieser Säurechloride und die Haftfestigkeit des Chlors beim Abspalten von Kohlenoxyd.

Welches ist nun der Grund dieses auffallenden Verhaltens der tertiären aromatischen Säuren bei der Esterifikation, bei der Verseifung der Ester, bei der Salzbildung, bei der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure? — Ist es die Raumerfüllung der drei großen Arylgruppen, welche einen besondern Einfluß auf die Karboxylgruppe ausübt, so daß sie z. B. die Esterifizierung, sowie die Verseifung zu erschweren vermag[1]) — vergleichbar der hemmenden Wirkung, wie sie Viktor Meyer bei den orthosubstituierten Benzoësäuren wahrgenommen hat? — Oder ist es der tertiäre Charakter dieser Säuren, der sich dadurch kennzeichnet, daß das α-Kohlenstoffatom noch an drei weitere Kohlenstoffatome gebunden ist?

Um einer Antwort auf diese Frage näher zu kommen, hat Bistrzycki mit seinen Schülern[2]) in einer Serie von interessanten Arbeiten nicht nur arylierte, sondern auch eine große Anzahl alphylierter und anderer Säuren auf ihr Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure untersucht. Die erhaltenen Resultate scheinen die Antwort im Sinne der zweiten Annahme zu geben.

Herr Prof. Bistrzycki hatte die Güte, die in seinem Laboratorium zuerst hergestellten rein aromatischen tertiären Säuren mir freundlichst zur Untersuchung auf Esterifizierbarkeit, Verseifbarkeit der Ester und Salzbildung zu überlassen, wofür ihm auch an dieser Stelle mein bester Dank ausgesprochen sei.

Die vorliegende Arbeit stellt sich zur Aufgabe, einige

[1]) Vgl. Petrenko-Kritschenko, Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 3206 (1895); vergl. auch Brühl, ebenda **28**, 2981; V. Meyer **28**, 3195.

[2]) v. Weber, Inaug.-Dissert., Freiburg, Schweiz (1905). Bistrzycki und v. Siemirapzki, Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 51 (1906); **41**, 1665 (1908); Bistrzycki und Mauron, ebenda **40**, 4062, 4370 (1907); Mauron, Inaug.-Dissert., Freiburg, Schweiz (1907).

der genannten tertiären Säuren einem vergleichenden Studium mit andern substituierten und namentlich arylierten Essigsäuren bezüglich Esterifikation und Esterverseifung zu unterziehen und bis jetzt nicht oder nur schwer zugängliche Salze derselben herzustellen und zu untersuchen. Ein besonderes Kapitel wird in dieser Arbeit der Entwässerung des Methylalkohols gewidmet sein, welcher für die Esterifikationsversuche nötig war. Die Arbeit zerfällt demnach in folgende Teile[1]):

1. Darstellung der Ausgangsmaterialien.
2. Entwässerung des Methylalkohols.
3. Esterifikation arylierter Essigsäuren.
4. Verseifung der Ester arylierter Essigsäuren.
5. Salze der Triphenylessigsäure und der Diphenyl-p-tolylessigsäure.

---

[1]) Eine ganz kurze Veröffentlichung des 2. und 3. Teiles erfolgte anläßlich der 90. Jahresversammlung der Schweiz. naturf. Gesellschaft in Freiburg 1907. Vergl. Archives des sciencesp hysiques et naturelles (Genève). Octobre et novembre 1907, p. 51.

1. Die Ausgangsmaterialen.

Die Mehrzahl der in dieser Arbeit untersuchten Säuren und Ester wurde zu diesem Zwecke eigens hergestellt; es sei ihre Gewinnungsweise kurz erwähnt:

p-Tolylessigsäure nach Radziszewki und Wispek[1]). p-Xylylbromid, erhalten durch Einwirkung von Bromdämpfen auf siedendes p-Xylol, gibt mit Cyankalium p-Xylylcyanid und dieses durch Verseifen mit Kaliumhydroxyd p-Tolylessigsäure.

p-Oxyphenylessigsäure nach Salkowski[2]). Benzylcyanid wurde nitriert zu p-Nitrobenzylcyanid, dieses mit Zinn und Salzsäure reduziert zu p-Aminobenzylcyanid; letzteres gibt mit der berechneten Menge Natriumnitrit Oxybenzylcyanid, das sich durch Erhitzen mit Salzsäure in p-Oxyphenylessigsäure überführen läßt.

Diphenylessigsäure nach Klingemann[3]) aus Benzilsäure durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in Eisessiglösung. — Es wurde versucht, die Säure statt aus Benzilsäure aus der billigeren Mandelsäure durch Kondensation mit Benzol herzustellen. Die Reaktion geht zwar von statten; doch ist die Ausbeute eine mangelhafte. Als Kondensationsmittel wurde wasserfreies Zinntetrachlorid verwendet, von welchem Bistrzycki mit Nowakowski[4]) und Wehrbein[5]) nachgewiesen hat, daß es sich sehr gut

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **15**, 1744 (1882).
[2]) ebenda **17**, 505 (1884).
[3]) Ann. d. Chem. **275**, 84 (1893).
[4]) Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3063 (1901).
[5]) Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3080 (1901).

eignet, um die der Mandelsäure so ähnlich gebaute Benzilsäure sowohl mit Phenolen wie auch mit Benzolhomologen zu kondensieren.

5 g gepulverte Mandelsäure wurden in 100 ccm heißem trockenem Benzol gelöst und mit 13 g ($1^1/_2$ Mol.) wasserfreiem Zinntetrachlorid versetzt. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade schied sich eine Zinnverbindung in Form einer Krystallmasse als reichliches Nebenprodukt ab; dieses ist noch nicht näher untersucht worden. Die abfiltrierte Benzollösung wurde mit Sodalösung ausgeschüttelt. Aus der abgelassenen wässerig-alkalischen Schicht konnte nur 1 g reine Diphenylessigsäure isoliert werden.

0,2076 g Sbst. gaben 0,6015 g CO_2, 0,1075 g H_2O.

Ber. f. $C_{11}H_{12}O_2$	Gefunden
79,3 % C	79,02 % C
5,6 % H	5,75 % H.

Phenyl-p-tolylessigsäure wurde zuerst nach H. A. Michaël und J. Jeanprêtre[1]) durch Kondensation von Mandelsäurenitril und Toluol mittels Zinntetrachlorid und Verseifen des isolierten Phenyltolylacetonitrils mit konzentrierter Salzsäure gewonnen. In der Abhandlung dieser Autoren findet sich übrigens die irrtümliche Vorschrift, die Säure über das Bariumsalz zu reinigen, während in der Analyse des betreffenden Salzes richtig Ca angegeben ist. Das Bariumsalz läßt sich nur in Form einer harzigen Masse erhalten, wie schon Zincke[2]) angegeben hat.

Viel bequemer jedoch als nach der angegebenen Methode läßt sich die Phenyl-p-tolylessigsäure durch Kondensation von Mandelsäure mit Toluol gewinnen. 20 g Mandelsäure werden in 100 ccm siedendem Toluol gelöst und dazu in kleinen Anteilen allmählich 52 g ($1^1/_2$ Mol.) Zinntetrachlorid gegeben. Zunächst bilden sich zwei Schichten; auf weitere Zugabe des Zinntetrachlorids geht alles in Lösung. Die schwach gelb ge-

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **25**, 1616 (1892).
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. **10**, 997 (1877).

färbte Lösung wird 2—3 Stunden im Sieden erhalten, dann abgekühlt und mit Wasser durchgeschüttelt, die wässerig-alkalische Schicht abgetrennt, filtriert und mit verdünnter Salzsäure versetzt. Die in öliger Form ausfallende Säure wird mit Wasser gewaschen, in Ammoniakwasser gelöst und aus der Lösung mittels Calciumchlorid das Calciumsalz gefällt. Dieses wird aus Alkohol umkrystallisiert, dann im Mörser mit wenig verdünnter Salzsäure zerrieben; die freie Säure, zunächst teigartig erhalten, erhärtet rasch und läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren. Ausbeute an Rohprodukt 19 g.

0,2140 g Subst. gaben 0,6235 g CO_2; 0,1205 g H_2O.

Ber. f. $C_{15}H_{11}O_2$	Gefunden
79,64 % C	79,46 % C
6,19 % H	6,26 % H.

p-Oxydiphenylessigsäure wurde nach Bistrzycki und Flatau[1]) durch Kondensation von Mandelsäure mit Phenol vermittelst 73-prozentiger Schwefelsäure erhalten.

Triphenylessigsäure wurde zum Teil nach Bistrzycki und Herbst[2]) durch Kondensation von Diphenylchloressigsäure und Benzol mittels Aluminiumchlorid, zum Teil nach J. Schmidlin[3]) aus Triphenylchlormethan vermittels der Grignard'schen Reaktion dargestellt. Triphenylchlormenthan wurde nach der Vorschrift von Gomberg[4]) aus Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Aluminiumchlorid gewonnen. Die Triphenylessigsäure kann sehr rein über das Ammoniumsalz (vgl. S. 65) erhalten werden, welches aus einer heißen Lösung der Säure in überschüssigem 10 prozentigem Ammoniakwasser in sehr guter Ausbeute auskrystallisiert. Die letztere Beobachtung ist ganz neuerdings auch von Anschütz[5]) veröffentlicht worden.

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **30**, 125 (1897).
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 146 (1903).
[3]) Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 636 (1906).
[4]) Ber. d. D. chem. Ges. **33**, 3147 (1900).
[5]) Ann. d. Chem. **359**, 197 (1908).

Diphenyl-p-tolylessigsäure nach Bistrzycki und Wehrbein[1]) durch Kondensation von Benzilsäure und Toluol mittels Zinntetrachlorid.

p-Oxytriphenylessigsäure nach Bistrzycki und Nowakowski[2]) durch Kondensation von Benzilsäure und Phenol vermittelst Zinntetrachlorid.

m-Methoxy-p-oxytriphenylessigsäure aus Benzilsäure, Guajakol und Zinntetrachlorid nach Bistrzycki und Tarczynski[3]).

Phenylchloressigsäure nach Bischoff und Walden[4]) durch Erhitzen von Mandelsäure mit Phosphorpentachlorid, Destillation des Gemisches im Vakuum und Zersetzen des Destillates mit Wasser.

Die übrigen Säuren wurden von der Firma Kahlbaum bezogen.

Von den untersuchten Methylestern wurden jene der Essigsäure, Phenylessigsäure und Diphenylessigsäure durch Behandeln ihrer methylalkoholischen Lösung mit Salzsäuregas, jene der Triphenylessigsäure und Diphenyl-p-tolylessigsäure aus ihren Kaliumsalzen mittels Methyljodid gewonnen.

Triphenylessigsäuremethylester. 5 g der Säure wurden in der äquivalenten, durch Titration bestimmten Menge methylalkoholischer Kalilauge gelöst und mit 3,5 g Methyljodid im Einschlußrohr 5 Stunden auf 100° erwärmt. Nach dem Erkalten war die Lösung mit Krystallen angefüllt, die mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert wurden. Lange, glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 182°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, schwer löslich in Äther, Ligroin, Methylalkohol.

0.2240 g Subst. gaben 0.6858 g CO_2, 0,1268 g H_2O.

Ber. f. $C_{21}H_{18}O_2$	Gefunden
83,44 % C	83,50 % C
5,96 % H	6,29 % H.

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3080 (1901).

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3063 (1901).

[3]) Vergl. Tarczynski, Inaug.-Dissert., Freiburg, Schweiz (1904) S. 29.

[4]) Ann. d. Chem. **279**, 122 (1894).

Der Ester ist inzwischen auch von J. Schmidlin und Hodgson[1]) sowie von Bistrzycki und Landtwing[2]) auf recht bequeme Weise aus dem Triphenylacetylchlorid erhalten worden.

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 444 (1908).
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 687 (1908).

2. Entwässern des Methylalkohols.

Bei den im dritten Teil dieser Arbeit zu beschreibenden Esterifikationsversuchen war von vornherein zu erwarten, daß eine Anzahl der zu untersuchenden Säuren eine sehr geringe Esterifikationsgeschwindigkeit aufweisen würde. Um auch bei ihnen größere und deshalb im allgemeinen besser vergleichbare Zahlen zu erhalten, sollten die Bestimmungen in Methylalkohol vorgenommen werden, von welchem schon Menschutkin[1]) nachgewiesen hat, daß er sich von den andern primären gesättigten Alkoholen durch die große Anfangsgeschwindigkeit bei der Esterifikation auszeichnet.

Um den zu gewinnenden Resultaten nicht bloß relative, unter sich vergleichbare, sondern auch möglichst absolute, endgültige Werte zu sichern, habe ich mich bestrebt, einen möglichst wasserfreien Methylalkohol anzuwenden, da schon geringe Spuren Wasser die Esterifikationsgeschwindigkeit merklich herabdrücken. Auf dieses Phänomen hat H. Goldschmidt[2]) schon vor einer Reihe von Jahren bei der Esterifikation mit stärker wasserhaltigem Äthylalkohol hingewiesen, es aber neuerdings in Gemeinschaft mit E. Sunde[3]) an sehr hoch prozentigen Alkoholen noch viel mehr ausgeprägt gefunden. Die gleiche verlangsamende Wirkung von kleinen Wassermengen im Alkohol haben Bredig und Fränkel[4]) beim Studium des Zerfalls des Diazoessigesters unter dem katalytischen Einfluß von Pikrinsäure konstatiert.

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **10**, 1733 (1877); **11**, 1509 (1878).

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 3221 (1895).

[3]) Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 712 (1906).

[4]) Zeitschrift für Elektrochemie **11**, 525 (1905); Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 1756 (1906).

Zum Entwässern des Methylalkohols wurde ein reines acetonfreies Produkt, das zum Teil von der Firma Hugo Blank & Co., Berlin, zum Teil von Kahlbaum bezogen war, in den meisten Fällen zunächst längere Zeit mit frisch gebranntem Kalk gekocht, hierauf mehrere Tage bis mehrere Wochen über geglühter Pottasche stehen gelassen und schließlich einer mehrmaligen Destillation mit metallischem Calcium in Form frisch gedrehter Späne unterworfen. Meine Arbeiten mit diesem ausgezeichneten, zuerst von L. W. Winkler[1]) an dem Äthylalkohol erprobten Entwässerungsmittel waren schon längere Zeit im Gange, als die Veröffentlichung von Klason und Norlin[2]) erschien, die sich mit dem gleichen Gegenstande beschäftigten. Diese Autoren stellten sich einen chemisch ganz reinen Methylalkohol her, indem sie Kaliummethylsulfat mittels reiner Schwefelsäure zersetzten, die isolierte Methylschwefelsäure verseiften und den gebildeten Methylalkohol wiederholt fraktionierten, zuletzt über geglühter Pottasche. Die letzten Spuren von Wasser wurden mittels metallischem Calcium in Form von Feilspänen entfernt. — Neuerdings haben sich auch Perkin und Pratt[3]) mit dem Studium der Einwirkung von metallischem Calcium auf verschiedene Alkohole beschäftigt.

Die Menge Calcium welche für die im folgenden beschriebenen Entwässerungen angewandt wurde, betrug für die erste Destillation etwa 10 g auf 1 Liter Alkohol, für die späteren Destillationen auch weniger und wurde in dem gleichen Gefäße (Rundkolben von 3 Liter Inhalt mit aufgesetztem Hempel'schen Destillierrohr) mit dem Alkohol zusammengegeben, welches auch für die Destillation benutzt wurde.

Ein sonst reiner, jedoch noch wasserhaltiger Methylalkohol reagiert in der Kälte sehr träge mit dem Calciummetall; es macht sich nur geringe Wasserstoffentwicklung bemerkbar,

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **38**. 3612 (1905).

[2]) Arkiv för Kemi, **2**, Heft 3, Nr. 24; Chemisches Centralblatt **1906**. II. 1480.

[3]) Chem. Centralbl. **1908**. I, 1610.

und selbst nach Wochen erscheint das Calcium kaum angegriffen. Man leitet deshalb bei der ersten Destillation die Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade ein, läßt aber die Temperatur nicht so hoch steigen, daß schon Alkohol übergeht. Die Destillation wird erst vorgenommen, wenn die größte Menge des Calcium angegriffen ist; der Methylalkohol ist dann von einer schmutzig-grauen Masse erfüllt. Die ersten Anteile des Destillates werden gesondert aufgefangen; sie weisen gewöhnlich einen unangenehmen Nebengeruch auf. Während der Destillation wird Luftfeuchtigkeit durch ein Chlorcalcium- oder Phosphorpentoxyd-Rohr abgehalten.

Bei den folgenden Destillationen, welche in gleicher Weise, jedoch mit weniger Calciummetall durchgeführt werden, bekundet sich das Abnehmen des Wassergehaltes durch eine sich stets steigernde Reaktionsfähigkeit des Alkohols gegenüber dem Calcium. Ist der Alkohol schließlich ganz entwässert, was meist nach 3 bis 4 Destillationen der Fall ist, so reagiert er unter heftiger Wärmeentwicklung geradezu stürmisch und wenn man unvorsichtigerweise größere Calciummengen anwendet oder die Temperatur sich zu sehr steigern läßt, explosionsartig. Jetzt erfüllt der nicht gelöste Teil des gebildeten Calciummethylats die Flüssigkeit als eine weiße Gallerte, welche die Destillation sehr verlangsamt.

Das Fortschreiten der Entwässerung wurde bei den ersten Versuchen durch Ermittelung der Esterifikationsgeschwindigkeit der Phenylessigsäure mittels Chlorwasserstoff als Katalysator kontrolliert. Die Destillation mit Calcium wurde dann so oft wiederholt, als sich die Esterifikationskonstante noch steigern ließ. Ebenso wurde bei jeder neuen Entwässerung des Methylalkohols die Abwesenheit des Wassers durch Bestimmung der Esterifikationskonstante nachgeprüft und das Destillieren mit Calcium so lange wiederholt, bis die einmal erreichte höchste Esterifikationskonstante erhalten wurde. Die Ausbeute an entwässertem Methylalkohol betrug die Hälfte bis zwei Drittel der ursprünglich angewandten Menge.

Da die Versuchsanordnungen zum Prüfen des Methylalkohols die gleichen sind wie bei den später zu besprechenden

Esterifikationen, so sollen sie hier eingehende Erwähnung finden.

Prüfung des entwässerten Methylalkohols.

Mit dem zu untersuchenden Alkohol wurde zunächst eine $^1/_5$ normale methylalkoholische Chlorwasserstoffsäure durch Einleiten von gut getrocknetem Chlorwasserstoffgas hergestellt. Diese Lösung wurde kurz vor jedem Versuch frisch bereitet. Je 10 ccm davon wurden in 100 ccm fassende, mit gut schließenden und paraffinierten Glasstopfen versehenen Flaschen abpipettiert und diese nun in einen auf 25° erwärmten Ostwald'schen Thermostaten gestellt, dessen Temperatur mittels eines Toluol-Thermoregulators konstant gehalten wurde. Zu den vorgewärmten Lösungen wurden je 10 ccm einer ebenfalls vorgewärmten $^1/_5$ normalen Lösung von Phenylessigsäure im gleichen Methylalkohol hinzugefügt, so daß das nun 20 ccm betragende Gemisch aus $^1/_{10}$ normaler Chlorwasserstoffsäure und $^1/_{10}$ normaler Phenylessigsäure bestand. Die einzelnen Proben wurden 6, 12, 18 etc. Minuten im Thermostaten gelassen, nach welcher Zeit der noch vorhandene Betrag nicht esterifizierter Plenylessigsäure mittels $^1/_{10}$ normaler Natronlauge und einiger Tropfen Phenolphtalein (in äthylalkoholischer Lösung) direkt titriert wurde. Die zum Titrieren benutzte Natronlauge war nach Küster[1]) aus metallischem Natrium hergestellt worden.

In den Tabellen bedeutet:

t = die Zeit in Stunden ausgedrückt;

a = die Anzahl ccm $^1/_{10}$ normaler Natronlauge, welche vor der Esterifizierung für die Einzelprobe organischer Säure nötig war; (a ist für diese und alle späteren Versuche = 20);

a-x = die Anzahl ccm $^1/_{10}$ normaler Natronlauge, welche nach der Zeit t zur Neutralisation erforderlich war (die für den Katalysator verwendeten ccm nicht mitgerechnet);

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chem. **13**, 134 (1897).

K = die Esterifikationskonstante, berechnet nach der bekannten Gleichung[1]):

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

Zunächst wurde die Esterifikationsgeschwindigkeit an einem reinsten Methylalkohol „Kahlbaum" bestimmt, der aus Oxalsäuremethylester gewonnen war, jedoch, wie die Untersuchung zeigte, noch beträchtliche Mengen Wasser enthielt. (Tab. 1).

Tabelle 1.

Methylalkohol «Kahlbaum», ohne Entwässerung.

t	a—x	% verestert	K
0. 1	17. 97	10. 15	0. 465
0. 2	16. 20	19. 0	0. 458
0. 3	14. 50	27. 5	0. 466
0. 4	13. 10	34. 5	0. 459
0. 5	11. 70	41. 5	0. 466
0. 6	10. 50	47. 5	0. 466

Es kommt diesem Alkohol die relativ kleine Anfangskonstante (nach $^1/_{10}$ Stunde) = 0,465 zu.

Für alle weiteren Untersuchungen diente der schon erwähnte acetonfreie Methylalkohol. Nach dem Trocknen über Kalk und geglühtem Kaliumcarbonat und darauf folgendem Destillieren wurde damit bereits die Anfangskonstante 2. 094 erreicht. (Tab. 2).

Tabelle 2.

t	a—x	% verestert	K
0. 1	12. 35	38. 25	2. 094
0. 2	7. 65	61. 25	2. 087
0. 3	4. 70	76. 50	2. 096
0. 4	2. 95	85. 25	2. 078
0. 5	1. 85	90. 75	2. 068
0. 6	1. 15	94. 25	2. 066

[1]) Vergl. dazu Schwab, Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas **2**, 46 (1883); ferner Ber. d. D. chem. Ges. **17**, 2177 (1884); **19**, 1700 (1885).

Dieser nämliche Alkohol, nach der vorigen Behandlung einmal über metallischem Calcium destilliert, ergab die Konstante 3,032 (Tab. 3); nach dem zweiten Destillieren mit Calcium erreichte die letztere den Wert 3,279 (Tab. 4), nach einer dritten Destillation 3,556 (Tab. 5).

Tabelle 3.

t	a—x	% verestert	K
0. 1	9. 95	50. 25	3. 032
0. 2	5. 25	73. 75	2. 904
0. 3	2. 75	86. 25	2. 872
0. 5	1. 45	92. 75	2. 793
0. 7	0. 35	98. 25	2. 710

Tabelle 4.

t	a—x	% verestert	K
0. 1	9. 40	53. 0	3. 279
0. 2	4. 50	77. 5	3. 239
0. 3	2. 30	88. 5	3. 131
0. 4	1. 15	94. 25	3. 101
0. 5	0. 60	97. 0	3. 046

Tabelle 5.

t	a—x	% verestert	K
0. 1	8. 82	55. 90	3. 556
0. 2	4. 05	79. 75	3. 468
0. 3	2. 00	90. 00	3. 333
0. 4	0. 90	95. 50	3. 367
0. 5	0. 44	97. 80	3. 315
0. 6	0. 22	98. 90	3. 264

Bei weiterem Destillieren mit Calcium konnte dieser letztere Wert nicht mehr gesteigert werden und unter allen später angestellten zahlreichen Entwässerungsversuchen wurde er nur einmal um einen kleinen Betrag (K = 3,566, Tab. 7) überschritten. Es muß also die letztere Konstante als diejenige bezeichnet werden, welche bei der Esterifikation mit $^1/_{10}$ nor-

maler Chlorwasserstoffsäure als Katalysator einer $^1/_{10}$ normalen Phenylessigsäure in absolutem Methylalkohol zukommt. — Der so erhaltene Methylalkohol zeigt nichts mehr von dem brenzlichen Geruch des gewöhnlichen Methylalkohols. — Klason und Norlin nennen den von ihnen erhaltenen Methylalkohol ganz und gar geruchlos.

Fig I. (S. 69) gibt ein Bild von den beschriebenen Entwässerungs versuchen. In dem Koordinatenssystem sind die Prozente veresterter Säure auf der Ordinate, die Zeit, in $^1/_{10}$ Stunden ausgedrückt, als Abschnitte der Abscisse eingezeichnet. Die jedem einzelnen Esterifikationsverlauf zukommende Kurve ist mit der entsprechenden Anfangskonstante bezeichnet.

Bei einem Vergleich der Tabellen 1—5 läßt sich leicht die Erscheinung beobachten, daß in sehr wasserarmem oder absolutem Alkohol K keine eigentliche Konstanz aufweist, sondern bei fortschreitender Reaktion stark abfällt, während in wasserreicherem Alkohol (Tab. 1) dies viel weniger der Fall ist. H. Goldschmidt[1]) erklärt diese Abnahme der Konstanten durch den zunehmenden Gehalt an Wasser, das sich bei der Reaktion selbst bildet.

Neben den verschiedenen Entwässerungen nach der Calciummethode, wurde eine einzelne Probe Methylalkohol, welche bereits mit Calcium behandelt war, auch noch über Magnesiumamalgam, zur Prüfung dieses Entwässerungsmittels[2]), destilliert. Auf $1^1/_2$ Liter Methylalkohol wurden 190 g Amalgam (bereitet aus 180 g Quecksilber und 10 g Magnesium) angewandt. Es konnte nach den erhaltenen Resultaten (Tab. 6) kein Vorteil dieses Entwässerungsmittels vor dem metallischen Calcium erkannt werden.

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 3222 (1895) Fußnote; **39**, 719 (1906).

[2]) Vergl. Evans und Fetsch, Chem. Centralbl. **1904**, II 1383. v. Konek, Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 2264, Anmerkung (1906).

Tabelle 6.

t	a—x	% verestert	K
0. 1	9. 05	54. 75	3. 444
0. 2	4. 35	78. 25	3. 345
0. 3	2. 20	89. 00	3. 195
0. 4	1. 20	94. 00	3. 055
0. 5	0. 60	97. 00	3. 046

Spezifisches Gewicht und Siedepunkt des absoluten Methylalkohols.

Die Angaben über das spezifische Gewicht und den Siedepunkt des Methylalkohols weichen ausserordentlich von einander ab, und auch in den chemischen Lehrbüchern finden sich Zahlen, die höchst wahrscheinlich zu hoch sind. Eine ältere Zusammenstellung der Literaturangaben wurde von Lossen[1]) gemacht; eine ausführlichere findet sich in Landolt-Börnstein's „Physikalisch-chemischen Tabellen“[2]).

Durch die folgende Tabelle werden dieselben wesentlich ergänzt. Im Anhang dazu finden sich kurze Angaben über die jeweilig benutzten Reinigungs- und Entwässerungsmethoden.

[1]) Ann. d. Chem. **214**, 105 (1882).
[2]) 3. Aufl. 1905, S. 357 u. 367.

	Jahr	Siedepunkt beobachtet		Korr.	Spez. Gewicht beobachtet		d_0	Autor	Literatur
1.	1835	66,5°	bei 761 mm	66,5°	d_{20}	0,798		Dumas u. Péligot	Ann. chim phys [2] **58**, 10.
2.	1837	60°	» 744 »	60,6°				J. Kane	Phil. Mag. and J. of sciences **10**, 45.
3.	1838	66,5°		66,5°				S. Weidmann u. Ed. Schweizer	Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. **43**, 597.
4.	1841	62,5°		62,5°	$d_{15,5}$	0,8136		Andrew Ure	Phil. Mag. **19**, 511.
5.	1842				d_9	0,807		H. Deville	Ann. chim. phys. [3] **5**, 140.
6.	1843				d_{5-10} d_{10-15} d_{15-20}	0,8217 0,8173 0,8130		M. v. Regnauld	Ann. chim. phys. [3] **9**, 349.
7.	1845	66° 65° 65,5°	» 752 »	66,3° 65,3° 65,8°	d_{20}	0,7938		H. Kopp	Liebigs Annal. **55**, 195.
8.	1845	66,3°	» 759 »	66,3°	d_9	0,82074	0,8207	Isidor Pierre	Ann. chim. phys [3] **15**, 356; Lieb. Ann. **56**, 143.
9.	1847	64,7-65,1[64,9]	» 743,9 »	65,7°	$d_{16,9}$	0,80307	0,81796	H. Kopp	Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. **72**, 48.
10.a	1854	60,5°	» 748.3 »	60,9°	$d_{9,5}$	0,8052		Delffs	Lieb. Ann. **92**, 278.
10.b		61°	» 753,9 »	61,2°				Delffs	» » **92**, 278.
11.	1855	59°			$d_{16,4}$	0,7997	0,8142	H. Kopp	» » **94**, 288; **96**, 165.
12.	1860	66°		66°	d_{15}	0,80652		M. D. Mendeléef	Compt. rend. **50**, 53; **51**, 99.
13.	1862	66°		66°	d_{15}	0,7973		Th. Graham	Lieb. Ann. **123**, 105.
14.	1864	66° 63°–65°	» 753 »	66,2°	d_{20}	0,7964 0,8035		H. Landolt	Pogg. Annal. Phys. Chem. **122**, 547.
15.	1868	66–66,5°	» 734 »	67,2°	d_{21}	0,8574		E. Linnemann	Lieb. Ann. **145**. 41.
16.	1873	58,6°	» 757,4 »	58,7°	d_{10}	0,81571		A. Dupré	Pogg. Ann. Phys. Chem. **148**, 236.
17.	1874	65,75–66,25°		66,2°	d_{15}	0,7997		M. Grodzki u. G. Krämer	Ber. chem. Ges. **7**, 1495.
18.	1876	65,6–66,2°	» 764,8 »	65,9°	d_{15}	0,7984		M. Grodzki u. G. Krämer	Ber. chem. Ges. **9**, 1929.

	Jahr	Siedepunkt beobachtet		Siedepunkt Korr.	Spez. Gewicht beobachtet	Spez. Gewicht d_0	Autor	Literatur
19.	1878	66°		66°	d_{15} 0,7995		E. Duclaux	Ann. chim. phys. [5] **13**, 86.
20.	1880	64,8°	bei 760 mm	64,8°	d_0 0,8098	0.8098	Camille Vincent et Delachanal	Compt. rend. **90**, 750; Ann. chim. phys. [5] **20**, 215; Bull. soc. chim. [2] **33**, 409.
21.	1882	64,2°	» 755,8 »	64,3°			R. Schiff	Ber. chem. Ges. **15**, 2971.
22.	1883	64,8°	» 763 »	64,7°	$d_4^{64,8}$ 0,7475		R. Schiff	Lieb. Ann. **220**, 100.
					0,7477			
23.	1884	64,2°		64,2°	d_{64} 0,7475		R. Schiff	Lieb. Ann. **223**, 69.
24.	1884	66,2°		66,2°	d_{15} 0,7985	0,8117	A. Zander	Lieb. Ann. **224**, 78.
					d_{49} 0,7664			
25.	1884				d_{15} 0,810		J. Regnauld u. Villejean	Compt. rend. **99**, 83; Bull. soc. chim [2] **42**, 255; Ann. chim. phys. (1885) [6] **4**, 431.
26.	1884	65,8°—66°		65,8—66° a) b)	d_{15}^{15} 0,79726		W. H. Perkin	Journ. of the Chem. Soc. **45**, 465; Journ. prakt. Chem. (1885) [2] **31**, 505.
					d_{25}^{25} 0,78941			
27.	1885				$d_4^{22,91}$ 0,78909		Ramsay	Landolt-Börnstein.
28.	1886	65,8°	» 760 »	65,8°			A. Richardson	Jour. of the Chem. Soc. **49**, 761.
29.	1886				d_{20} 0,7931		J. Traube	Ber. chem. Ges. **19**, 879.
30.	1887			64,7—64,75			Ramsay u. Young	Phil. Trans. (1887) **178**, 313 citiert nach Young u. Fortey (Journ. of the chem. soc. 1902 **[81]** 717.
31.	1888	66°		66°	0.889		E. Huber	Chem. Centralblt. 1888, 828.
32.	1890	64,96	» 760 »	64.96°	d_0 0.81015	0.81015	Dittmar u. Fawsitt	Zeitsch. analyt. Chem. **29**, 82.
					$d_{15,56}$ 0,79589			
33.	1891				d_{20} 0,79353		H. Jahn	Wied. Annalen d. Phys. u. Chem. **43**, 283.
34.	1891	63,3	» 729,19 »	64,4°	d_{18} 0,79663		C. Schall u. L. Kossakowski	Zeitschr. physik. Chem. **8**, 267.
					$d_{5,2}$ 0,8060			
35.	1892	65°		65°	$d_{5,7}$ 0.80553		H. Landolt u. H. Jahn	Zeitschr. phys. Chem. **10**, 316.
					$d_{17,4}$ 0,79451			

36.	1896	64,5°	bei 755,2 mm	64,7°	$d\,\frac{18}{18}$	0,7947		N. Zelinsky u. S. Krapiwin	Zeitschr. phys. Chem. **21**, 37.
37.	1897				$d_{15,5}$	0,7959		P. Drude	» » » **23**, 300.
38.	1900	64,70°	» 766,74 »	64,5	$d\,\frac{20}{4}$	0,80065		E. H. Loomis	» » » **32**, 589.
		64,23°	» 752,92 »	64,5	$d\,\frac{20}{4}$	0,79133			
39.	1902	64,71		64,71°		0,81001	0,81001	S. Young u. Fortey	Journ. of the chem. soc. **81**, 717.
40.	1903	66,0—66,5°		66,25°				P. Walden	Zeitsch. phys. Chem. **46**, 131.
41.	1903	66°	» 754,6 »	66,2°	$d\,\frac{24}{4}$	0,7923		G. Carrara u. A. Coppadoro	Chem. Centralbl. 1903, II. 615.
42.	1904	66°		66°	$d\,\frac{15}{4}$	0,79598		L. Crismer	Chem. Centralbl. 1904, I. 1479.
					$d\,\frac{20}{4}$	0,79140			
43.	1905	66°		66°				Harry, C. Jones u. Eugene C. Bingham	American. Chem. Journ. **34**, 496.
44.	1906	66	» 767 »	58,8				Arnoldo Piutti	Ber. chem. Ges. **39**, 2770.
45.	1906				$d_{15,556}$	0,79700		Béla Szilard	Zeitschr. Elektrochemie **12**, 393.
46.	1906				$d\,\frac{19}{4}$	0,80069	0,80999	P. Klason u. E. Norlin	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi. Bd. 2, Nr. **24**, Chem. Centrbl. **1906**, II. 1480.
					$d\,\frac{15}{15}$	0,796472			
					$d\,\frac{20}{4}$	0,79134			
					$d\,\frac{30}{4}$	0,78184			
47.	1907	64,8	bei 747,8 mm	65,2	$d\,\frac{25}{4}$	0,7819		W. Herz u. G. Anders	Zeitschr. anorg. Chem. **52**, 164.

Schmelzpunkt des Methylalkohols.

1899	Ber. Chem. Ges. **32**, 1821, A. Ladenburg u. C. Krügel	— 94°
1900	Ber. Chem. Ges. **33**, 638, A. Ladenburg u. C. Krügel	— 93,9°
1903	Chem. Centrbl. 1903 II. 615, G. Carrara u. A. Coppadoro	— 94°
1905	Chem. Centrbl. 1905 II. 669, Leo Frank Guttmann	— 97,8°.

Art der Reinigung und Entwässerung.

1. Zwei Destillationen mit gepulvertem Kalk.
2. Ueberführen in die Chlorcalcium-Methylalkohol-Verbindung; diese mit Wasser zersetzt, ein- bis zweimal über frisch geglühtem Kalk destilliert.
3. Mehrmals über gebranntem Kalk destilliert.
4. Destillation über gepulvertem Kalk.
7. Methode von Kane (2).
8. Zweimal in die Chlorcalciumverbindung übergeführt; mit Kalk getrocknet und dreimal über Kalk destilliert.
9. Ebenfalls zweimal die Chlorcalciumverbindung isoliert; wiederholt mit Kalk destilliert.
10a. Reinigen nach Wöhler's[1]) Methode (über den Oxalsäureester); mittels Kalk entwässert. Der Methylalkohol war fast geruchlos.
10b. Nach Kane's Methode.
11. Gleicher Alkohol wie in 10.
13. Aus Oxalsäuremethylester.
14. Aus Oxalsäuremethylester; mit Kalk entwässert.
15. Aus Cyanwasserstoffsäure über Methylamin; entwässert durch Destillation über geglühter Pottasche.
16. Nach der von E. Th. Chassmann modifizierten Methode Kane's.
17. Aus dem Benzoësäureester nach L. Carius[2]) und aus dem Oxalsäureester; trocknen über geglühter Pottasche; wiederholt destilliert über Ätzbaryt.
18. Aus Ameisensäureester; Destillation über Natrium.
20. Aus Citronensäureester; über Kalk getrocknet, mit Natrium destilliert.
22. Reiner Methylalkohol mit Natriumbisulfit von Aceton befreit; mit Kalk erhitzt, mit Natrium destilliert.
24. Aus Oxalsäureester.
25. Aus Oxalsäureester; dann Methylalkohol mit $^1/_{10}$ Gew. Teilen Jod und hierauf mit Natronlauge versetzt; destilliert, getrocknet über Kalk.

[1]) Lieb. Annalen (1852) **81**, 376.
[2]) Lieb. Annalen (1859) **110**, 210.

26. Probe a aus Oxalsäureester, Probe b aus Holzgeist; entwässert mit Kupfersulfat.
28. Acetonfreier Methylalkohol über Kalk; nach 24 Stunden destilliert; mit kleinen Mengen Natrium wiederholt destilliert.
30. Wiederholt mit Na destilliert. [1])
31. Käufl. Methylalkohol mit Oxalsäure behandelt, dann mit trockenem Kaliumkarbonat, zuletzt mit Kalk. Geruchlos erhalten durch nochmalige Destillation über Natriumkarbonat und nachträglichen Zusatz von einigen Krystallen Kaliumpermanganat.
32. Entwässert mit Baryt, Kalk und entwässertem Kupfersulfat.
36. Acetonfreier Methylalkohol mehrere Tage über entwässertem Kupfersulfat stehen gelassen; destilliert über Kalk und etwas Natrium.
38. Aus Oxalsäureester; getrocknet mit Pottasche, dann mit Kalk. Nochmals zum Oxalat verestert und gleicherweise getrocknet; oftmals mit Natrium destilliert bis zum konstanten spezifischen Gewicht.
39. Entwässert ohne Anwendung von Trockenmitteln; wiederholte Destillation mittels eines 18-Kolonnendephlegmator von Young und Thomas.
40. Reinster Methylalkohol etwa 2 Monate über Kalk stehen gelassen. Fraktioniert destilliert.
42. Mehrfach entwässert mit metallischem Natrium.
43. Methylalkohol ein Tag mit Kalk gekocht, destilliert; lange Zeit über entwässertem Kupfersulfat stehen gelassen; von neuem destilliert.
44. Stehenlassen mit metallischem Calcium oder Kochen mit wasserfreiem Kupfersulfat.
45. Von Aldehyd befreit mittels Silberplumbit; mit Kalk entwässert.
46. Wiederholte Destillation mit metallischem Calcium.
47. Reinster Methylalkohol zweimal über Kalk destilliert.

---

[1]) Vergl. Young und Fortey, Journ. Chem. Soc. (1902) **81**, 717.

Zur Ermittlung des **spezifischen Gewichtes** bediente ich mich eines gleichen Pyknometers, wie es Klason und Norlin für ihren entwässerten Methylalkohol angewandt hatten.[1]) Vor der Wägung des Wassers und des Methylalkohols wurde das Pyknometer in einen Ostwald'schen Thermostaten gestellt, dessen Temperatur an einem in $^1/_5$ Grade eingeteilten, von der physikalischen Reichanstalt geprüften Thermometer abgelesen wurde und genau 15° betrug.

Für das Gewicht des Wassers wurde der Mittelwert aus drei Wägungen, für dasjenige des Methylalkohols der Mittelwert aus zwei Wägungen genommen.

	Gewicht des Wassers.	Gewicht des Methylalkohols.
	42,7786	34,0724
	42,7786	34,0718
	42,7790	
Mittel	42,7787	34,0721.

Spezifisches Gewicht $\frac{15^0}{15^0} = \mathbf{0{,}796473}$.

Dieser Wert bestätigt vollständig den Befund von Klason und Norlin, welche als spezifisches Gewicht $\frac{15^0}{15^0} = 0{,}796472$ angeben (ebenfalls ohne Reduktion auf den luftleeren Raum).

Zur Bestimmung des **Siedepunktes** wurden drei verschiedene Proben des Methylalkohols in Mengen von 300 ccm aus einem 2 Liter fassenden Rundkolben mit aufgesetztem 2 cm weitem Destillierrohr auf dem Wasserbade abdestilliert. Die Temperatur wurde an einem in $^1/_{20}$ Grade eingeteilten und von der physikalischen Reichsanstalt geprüften Thermometer abgelesen. Der Quecksilberfaden befand sich ganz in den Alkoholdämpfen. Der Siedepunkt variierte während 20 Mi-

[1]) Zu beziehen von R. Grave, Fabrik for Tillverkning af Glasinstrument, Malmskilnadsg. 48 C. Stockholm. Die Abbildung siehe in Arkiv för Kemi, Mineralogi o. Geologi. Bd. 2, Nr. 24, und im Chem. Centralbl. **1906** II, 1481.

nuten, innerhalb welcher Zeit $^2/_3$ des Alkohols abdestillierte, nur um $^1/_{20}$ Grad. Die erhaltenen Werte waren folgende:

1) 63,15° bei 722,3 mm und 19,0° Zimmertemperatur.
reduziert 720,1 „ „ 0°
2) 63,10° bei 718,65 „ „ 18,2°
reduziert 716,5 „ „ 0°
3) 62,95° bei 717,6 „ „ 17,5°
reduziert 715,4 „ „ 0°

Die entsprechenden Siedepunkte auf 760 mm reduziert nach Landolt-Börnstein, Tab. 79 a:

1. 64,55°
2. 64,62°
3. 64,51°

Mittel **64,56°**

Die Reduction erfolgte durch Additon der Korrektur $corr = n\frac{Tc}{50}$ zu den direkt erhaltenen Siedepunkten. Darin bedeutet

n = die Abweichung des beobachteten Druckes vom normalen,
T = die annähernd absolute Siedetemperatur
= t + 273 + n. 0,038;
c = die für Methylalkohol bestimmte Konstante 0,00515 (für 50 mm).

Dem erhaltenen Werte 64,56° am nächsten kommen die Angaben von Schiff 64,3°; 64,7°; 64,2°; Schall und Kossakowski 64,4°; Zelinski und Krapiwin 64,7°; Loomis 64,5°; Young und Fortey 64,71°.

— — —

Einfluß des Wassergehaltes auf die Esterifikationskonstante und das spezifische Gewicht.

Um die Verhältnisse zwischen Wassergehalt und Erniedrigung der Esterifikationskonstanten quantitativ festzustellen, wurde zunächst von neuem ein wasserfreier Methylalkohol hergestellt und wiederum seine Konstanten an der Phenylessigsäure ermittelt. Folgende Werte (Tab. 7) wurden erhalten:

Tabelle 7.

t	a—x	% verestert	K
0. 1	8. 80	56. 00	3. 566
0. 15	5. 90	70. 50	3. 535
0. 25	2. 71	86. 45	3. 472
0. 35	1. 29	93. 55	3. 401
0. 45	0. 70	96. 50	3. 235
		Mittel	3. 442

Hierauf wurde aus diesem absoluten Methylalkohol ein wasserhaltiger in der Weise hergestellt, daß einem abgewogenen Pyknometer 0,1048 g Wasser entnommen und bei der Bereitung der $^1/_5$ normalen Phenylessigsäure der alkoholischen Lösung zugefügt wurde. Diese kleine Wassermenge verteilte sich schließlich auf 200 ccm des Reaktionsgemisches, an welchem die Reaktionsgeschwindigkeit von neuem ermittelt wurde. Das Gemisch enthielt also 0,0524 Vol. Prozente Wasser und ergab folgende Werte:

Tabelle 8.

t	a—x	% verestert	K
0. 1	9. 30	53. 50	3. 326
0. 2	4. 31	78. 45	3. 332
0. 3	2. 14	89. 30	3. 235
0. 4	1. 23	93. 85	3. 028
0. 5	0. 60	97. 00	3. 046

Die Konstante ist in ihrem Anfangswert von 3.566 auf 3.326 herabgedrückt worden, also um 6,73 %.

Der gleiche Versuch wurde noch an einer weiteren Probe mit etwas mehr Wasser angestellt, nämlich mit 0.2508 g auf 200 ccm der Lösung; das Gemisch enthielt also 0,1254 % Wasser. Das Resultat des Versuchs war folgendes:

Tabelle 9.

t	a—x	% verestert	K
0. 1	10. 08	49. 60	2. 976
0. 2	5. 02	74. 90	3. 002
0. 3	2. 73	86. 35	2. 883
0. 4	1. 35	93. 25	2. 927
0. 5	0. 70	96. 50	2. 976

Die Konstante wird also nochmals erheblich verkleinert und zwar von 3.566 auf 2,976, das sind **16,5** % des Anfangswertes.

Diese Zahlen zeigen, daß Wasserspuren in absolutem Methylalkohol einen erheblich verzögernden Einfluß auf die katalytische Wirkung der Salzsäure auszuüben vermögen. Ähnliche Versuche wurden schon von Bredig und Fränkel[1]) mit Äthylalkohol und mit Pikrinsäure als Katalysator angestellt, indem sie den zeitlichen Reaktionsverlauf beim Zerfall von Diazoessigester:

$$\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!HC-COOC_2H_5 + C_2H_5OH = C_2H_5OCH_2-COOC_2H_5 + N_2$$

verfolgten.

Sie fanden, daß ein Zusatz von 0,18 % Wasser zu absolutem, mit Calcium entwässertem Äthylalkohol die Geschwindigkeitskonstante um 22 % zu vermindern vermöge. — H. Goldschmidt[2]) ist es gelungen, aus dem verzögernden Einfluß kleiner Wassermengen auf die Esterbildung sogar quantitativ diese Wassermengen zu berechnen und zwar mit einer Genauigkeit, wie sie durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes für so hoch prozentige Alkohole nicht mehr zu erreichen ist; so fand er z. B. durch Berechnung 0,43 % Wasser statt 0,40 %; 0,2 % Wasser statt 0,198 %.

Daß ein kleiner Wassergehalt des Methylalkohols sich viel stärker bei der Esterifikationskonstante bemerkbar macht als beim spezifischen Gewicht, soll durch folgenden Vergleich festgestellt werden. Von dem gleichen Methylalkohol, welcher nach dem Entwässern die Konstante 3,566 (Tab. 7) lieferte und von welchem das spezifische Gewicht ermittelt wurde, war auch vor dem Entwässern sowohl das spezifische Gewicht wie auch die Esterifikationskonstante bestimmt worden. Das spezifische Gewicht, aus dem Gewicht des Wassers 42,7787

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 525 (1905); Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 1756 (1906).

[2]) Atti del 6. Congresso internazionale di Chimica applicata. 6. Vol. Pag. 159. Vergl. auch Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 432 (1906); Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 712 (1906).

und des Methylalkohols 34,0907 bestimmt, war $\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}$=0,796908. Dasselbe erhöht sich also bei diesem wasserhaltigen Alkohol, welcher etwas mehr als 0.125 % Wasser enthält (vergleiche Tab. 9 und 10) von 0,796473 auf 0,796908, d. h. um nur etwa **0,055** %.

Viel beträchtlicher aber ist das prozentuale Sinken der Esterifikationskonstante, nämlich von 3.566 Anfangswert für wasserfreien auf 3,098 für den genannten Methylalkohol, d. h. **13,4** %. Die mit dem letztern Alkohol ausgeführten Esterifikationsbestimmungen sind in Tab. 10 enthalten.

Tabelle 10.

t	a—x	% verestert	K
0. 1	9. 80	51. 00	3. 098
0. 2	4. 95	75. 25	3. 032
0. 3	2. 66	86. 70	2. 920
0. 4	1. 40	93. 00	2. 887
0. 5	0. 73	96. 35	2. 875
0. 6	0. 45	97. 75	2. 746

Wir haben also in der Ermittlung der Esterifikationskonstante ein viel empfindlicheres Mittel, um den Wassergehalt in hochprozentigen Alkoholen festzustellen, als wir es in der Bestimmung des spezifischen Gewichtes besitzen.

Der Einfluß des Wassergehaltes im Äthylalkohol auf die Esterifikation ist schon früher von Kistiakowski[1]) und neuerdings von Kailan[2]) in einer Reihe von Arbeiten studiert worden.

Entwässerungsversuche mit Kalk.

Kailan hat nachgewiesen, daß sich ein 93-prozentiger Äthylalkohol durch Kochen mit Kalk (600 g pro Liter) in

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **27**, 250 (1898).

[2]) Wegscheider, Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 1054 (1906). Kailan, Annal. der Chem. **351**, 198 (1907). Monatsh. f. Chem. **27** (1906), 572, 1015; **28** (1907), 115, 559, 571, 673, 705, 1069, 1137, 1163, 1187.

6—7 Stunden praktisch vollkommen entwässern läßt (bis auf 99,97—99.99 Gewichtsprozente) und bemerkt, daß die Calciummethode von Winkler wenigstens kaum rascher zum Ziele führt. Ich versuchte deshalb, ob sich dies Verfahren mit gleichem Erfolge auch auf einen schon stark entwässerten käuflichen Methylalkohol anwenden lasse. Der zu diesen Versuchen gebrauchte Alkohol gab bei der Esterifikation folgende Werte:

Tabelle 11.

t	a—x	% verestert	K
0. 1	10. 10	49. 50	2. 967
0. 2	5. 33	73. 35	2. 872
0. 3	2. 72	86. 40	2. 888
0. 4	1. 51	92. 45	2. 805
0. 5	0. 85	95. 75	2. 743
0. 7	0. 33	98. 35	2. 689
		Mittel	2. 827

1000 g dieses Alkohols wurden mit 500 g Kalk auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Der Kalk war aus Marmor bereitet und sehr leicht löschbar. Durch ein auf den Kühler gesetztes Chlorcalciumrohr wurde die Luftfeuchtigkeit abgehalten. Nach sechsstündigem Kochen wurde der Kühler mit einem Hempel'schen Destillieraufsatz vertauscht und der Alkohol abdestilliert. Der erste Anteil der Destillation wurde gesondert aufgefangen; der Rest diente zur Ermittlung der Esterifikationsgeschwindigkeit an der Phenylessigsäure (Tab. 12 und 13).

Tabelle 12.

t	a—x	% verestert	K
0. 1	10. 64	46. 80	2. 741
0. 2	5. 78	71. 10	2. 695
0. 3	3. 16	84. 20	2. 671
0. 4	1. 68	91. 60	2. 689
0. 5	0. 96	95. 20	2. 638
0. 6	0. 53	97. 35	2. 628

Tabelle 13.

t	a—x	% verestert	K
0. 1	10. 90	45. 5	2. 636
0. 2	5. 88	70. 6	2. 658
0. 3	3. 36	83. 2	2. 582
0. 4	1. 82	90. 6	2. 602
0. 5	1. 00	95. 0	2. 602
0. 6	0. 60	92. 0	2. 538

Diese zwei Versuche (Tab. 12 und 13) ergaben merkwürdigerweise eine kleinere Anfangskonstante, als sie von dem Ausgangsmaterial erhalten worden war. Aus diesem Grunde wurde das Kochen des käuflichen Methylalkohols nochmals vorgenommen und zwar wiederum mit 500 g Kalk auf 1 kg Alkohol. In diesem Falle wurde aber der Kalk nochmals kurz vor Gebrauch geglüht und das Chlorcalciumrohr durch ein Rohr mit Phosphorpentoxyd ersetzt. Beim Destillieren nach sechsstündigem Kochen wurden die ersten 50 g Alkohol besonders aufgefangen und nur die jetzt übergehende erste Hälfte der Destillation — etwa 400 g — zur Esterifikation verwendet. Das Resultat findet sich in folgender Tabelle.

Tabelle 14.

t	a—x	% verestert	K
0. 1	10. 08	49. 60	2. 976
0. 2	5. 22	73. 90	2. 917
0. 3	2. 72	86. 40	2. 888
0. 4	1. 52	92. 40	2. 798
0. 5	0. 77	96. 15	2. 829
0. 6	0. 53	97. 35	2. 628
0. 7	0. 26	98. 70	2. 694
		Mittel	2. 816

Es ist hier die mittlere Konstante 2.816 mit jener des käuflichen Methylalkohols, 2.827 (Tab. 11) übereinstimmend, und auch die Anfangswerte stimmen annähernd mit einander überein. Es hat also der Alkohol bei den sorgsfältigsten Vorsichtsmaßregeln gegen den Zutritt von Luftfeuchtigkeit durch Kochen mit Kalk keine weitere Entwässerung erfahren.

Damit ist freilich nicht gesagt, daß sich nur durch Behandeln mit Calciummetall ein wirklich wasserfreier Methylalkohol gewinnen lasse. Denn tatsächlich haben Young und Fortey[1]) schon durch oftmals wiederholte Destillation mit einem Kolonnen-Dephlegmator einen Methylalkohol erhalten, dessen spezifisches Gewicht, sowie auch sehr annähernd der Siedepunkt mit den Werten übereinstimmen, welche Klason und Norlin gefunden haben und welche in dieser Arbeit enthalten sind. Immerhin wäre es bei dem kleinen Einfluß minimaler Wassermengen auf das spezifische Gewicht sehr interessant, auch mit einem nach der Arbeitsweise von Young und Fortey entwässerten Methylalkohol die Esterifikationskonstante zu bestimmen.

---

[1]) Journ. chem. Soc. **81**, 718 (1902).

3. Die Esterifikation arylierter Essigsäuren.

Im Anschluß an seine klassischen Studien über den Einfluß der Konstitution der einwertigen Alkohole auf den Esterifikationsverlauf [1]) hat Menschutkin die gleichen Untersuchungen auf die verschieden konstituierten einbasischen Fettsäuren übertragen. An den Alkoholen hatte er gezeigt, daß sowohl die Anfangsgeschwindigkeit als auch die Esterifikationsgrenze von den primären zu den sekundären abnehmen und ihre kleinsten Werte bei den tertiären Alkoholen erreichen. Aehnliche Resultate erhielt er bei den Esterifikationsbestimmungen mit den verschiedenen Säuren [2]). Primäre einbasische Säuren zeigen die größte absolute und relative Anfangsgeschwindigkeit, jedoch die tiefste Esterifikationsgrenze; tertiäre Säuren sind charakterisiert durch die geringste Geschwindigkeit, aber die höchste Esterifikationsgrenze; die sekundären Säuren nehmen in ihrem Verhalten die Mitte zwischen den primären und tertiären ein [3]). Menschutkin versteht unter der absoluten Anfangsgeschwindigkeit die Menge Säure (in Prozent der gesamten angewandten Menge), welche am Ende der ersten Stunde der Reaktion zwischen molekularen Quantitäten Alkohol und Säure bei 155° esterifiziert wird; relative Anfangsgeschwindigkeit nennt er dieselbe Ester-

[1]) Ann. d. Chem. **195**, 334 (1879); **197**, 193 (1879). Ann. de Chim. et de Phys. [5] **23**, 14 (1881).

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. **12**, 2168 (1879). Ann. de Chim. et de Phys. [5] **23**, 58, 64 (1881). Journ. f. prakt. Chem. **25**, 193 (1882). Zusammenstellung siehe Chem. Centralbl. **1882**, 156.

[3]) Die Grenzwerte werden von der chemischen Natur nur wenig beeinflußt.

menge, jedoch bezogen auf die Menge des als Grenzwert entstehenden Esters.

Die folgende Tabelle 15 gibt seine Resultate für primäre, sekundäre und tertiäre Säuren mit Isobutylalkohol bei 155°.

Tabelle 15.

Säuren	Anfangsgeschwindigkeit absolute	relative	Grenzwert.
1. Primäre			
Ameisensäure	61.69	96.04	64.23
Essigsäure	44.36	65.38	67.38
Propionsäure	41.18	59.94	68.70
Buttersäure	33.25	47.82	69.52
Capronsäure	33.08	47.38	69.81
Caprylsäure	30.86	43.26	70.87
2. Sekundäre			
Isobuttersäure	29.03	41.76	69.51
Methyläthylessigsäure . .	21.50	29.16	73.73
3. Tertiäre			
Trimethylessigsäure . .	8.28	11.39	72.65
Dimethyläthylessigsäure .	3.45	4.65	74.15

Diese Säuren sind zum Teil später nochmals eingehend von J. Sudborough und L. Lloyd[1]) auf ihre Esterifizierbarkeit unter abgeänderten Bedingungen untersucht worden[2]). Sie ließen die Esterifizierung bei 14,5° unter Anwendung von äthylalkoholischer Normalsalzsäure als Katalysator vor sich gehen und bestimmten vor allem in dem Reaktionsverlauf die Esterifikationskonstante nach der Gleichung $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ (vergl. S. 18). Ihre Resultate sind jenen von Menschutkin erhaltenen analog; doch läßt sich durch die von ihnen bestimmte Esterifikationskonstante der Einfluß der Konstitution der Säure noch viel präziser erkennen. Sie fanden, daß die

[1]) Journ. chem. Soc. **75**, 467 (1899). Vergl. Sudborough und Feilmann, Chem. Centralbl. **1898**, I. 321.

[2]) Vergl. auch Kistiakowski, Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 250 (1898).

Konstante rasch abnimmt, wenn die Methylwasserstoffatome der Essigsäure nach einander durch Alkyle substituiert werden. Bei einem Vergleich dieser Konstanten mit den Affinitätskonstanten der entsprechenden Säuren ließen sich keine einfachen Beziehungen nachweisen (Tab. 16).

Tabelle 16.

Formel	Esterfikationskonstante	Affinitätskonstante
$CH_3—COOH$	3. 661	0. 00180
$CH_3—CH_2—COOH$	3. 049	0. 00134
$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH—COOH$	1. 0196	0. 00144
$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C—COOH$	0. 0909	0. 000978

Wie in der Einleitung hervorgehoben wurde, konnten Sudborough und Lloyd im Gegensatz zu den Befunden von Lichty, welcher ohne Katalysator arbeitete, auch bei zunehmender Zahl von Halogenatomen in der Essigsäure eine Abnahme der Esterifikationskonstanten nachweisen. Den gleichen hemmenden Einfluß üben Alkyle und Halogene neben einander aus, wie sich an der α-Bromisobuttersäure und der $\alpha\alpha$-Dibrompropionsäure ermitteln ließ. Ferner haben Sudborough und Lloyd[1]) an substituierten Acrylsäuren nachgewiesen, daß die α-substituierten Derivate derselben schwieriger zu esterifizieren sind als die β-substituierten. Wiederum begegnete Sudborough, Bone und Sprankling[2]) bei den methylsubstituierten Bernsteinsäuren eine Beeinflussung der Esterifikationsgeschwindigkeit durch Substituenten an dem α-Kohlenstoffatom. Auch in zahlreichen andern Fällen[3]) ist diese Erscheinung der Esterifikationsverzögerung durch Substituenten am α-Kohlenstoffatom nachgewiesen worden.

---

[1]) Journ. chem. Soc. **73**, 81 (1898).

[2]) Journ. chem. Soc. **85**, 534 (1904).

[3]) Eine Zusammenstellung siehe in Werner, Lehrbuch der Stereochemie, Jena, 1904, S. 380 ff.

Spärlichere Untersuchungen liegen über Säuren vor, welche an dem der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom Aryle tragen. Es kommen vor allem in Betracht die arylierten Essigsäuren. Menschutkin[1]) fand bei der Veresterung der Phenylessigsäure mit Isobutylalkohol eine größere Anfangsgeschwindigkeit (48,82) und ebenso eine höhere Esterifikationsgrenze (73,87) als für die Essigsäure (vergl. Tab. 15). — Heyl und V. Meyer[2]) nennen die Diphenylessigsäure, Diphenylbromessigsäure und Benzilsäure leicht esterifizierbar; hingegen wird nach ihnen die Triphenylessigsäure langsam verestert. Bei einem Vergleich der Esterifizierbarkeit der Triphenylessigsäure und Triphenylacrylsäure gab ihnen die erstere mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff in der Kälte behandelt 3,45 % Ester, die letztere 22,3 %[3]). Beim Arbeiten in der Wärme erhielten sie nach 3 Stunden

von der Tryphenylessigsäure 20 % Ester,
„ „ Tryphenylacrylsäure 96 % „ [4]).

Es würde sich daraus ergeben, daß drei Phenylgruppen am α-Kohlenstoffatom einen bedeutenden verzögernden Einfluß auf die Esterifizierung der Säure ausüben. Allein die für diese Versuche gewählte Arbeitsweise läßt keinen präziseren Vergleich zwischen den Einflüssen von ein, zwei oder drei Phenylgruppen in der Essigsäure zu. Einen solchen Vergleich anzustellen gestattete Sudborough und Lloyd[5]) die Bestimmung der Esterifikationskonstanten. Sie fanden unter den gleichen Bedingungen wie bei den Untersuchungen mit den alkylierten Essigsäuren, also in äthylalkoholischer Lösung, für die Konstanten folgende Werte:

Essigsäure	3,661
Phenylessigsäure	2,068
Diphenylessigsäure	0,05586.

Es ist demnach den in die Essigsäure als Substituenten ein-

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **13**, 162 (1880).
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 2782, 2792 (1895); [3]) ebenda S. 2788; [4]) ebenda S. 2799.
[5]) Journ. Chem. Soc. **75**, 467 (1899).

tretenden Phenylgruppen eine viel stärkere Beeinflussung der Reaktion im verzögernden Sinne zuzuschreiben als den Alkylresten. — Im Folgenden werden auch diese Säuren nochmals einer Untersuchung auf die Esterifikationsgeschwindigkeit unterzogen. Es scheint dies wünschenswert, da den von Sudborough und Lloyd erhaltenen Zahlen, die mit nicht über Calcium entwässertem Alkohol bestimmt waren, kaum ein endgültiger Wert zukommen dürfte, wie sehr sie auch für einen Vergleich von Bedeutung sind.

Als in teilweisem Zusammenhange mit den folgenden Esterifikationsbestimmungen stehend sei noch eine Untersuchung von Kailan[1]) erwähnt. Sie betrifft die Veresterung der Mandelsäure, $C_6H_5—CH(OH)—COOH$ und der Benzoylameisensäure $C_6H_5—CO—COOH$ und bringt den interessanten Nachweis, daß die Hydroxylgruppe am α-Kohlenstoffatom nur schwach, der Carbonylsauerstoff dagegen stark verzögernd auf die Veresterungsgeschwindigkeit wirkt.

Die Bestimmung der Esterifikationskonstante wurde bei allen untersuchten Säuren auf die gleiche Weise vorgenommen, wie sie Seite 18 für die Phenylessigsäure besprochen wurde, also bei 25° und stets mit einem methylalkoholischen Gemisch von $^1/_{10}$ normaler Säure und $^1/_{10}$ normaler Chlorwasserstoffsäure als Katalysator. Die Titration der unveränderten Säure erfolgte mit $^1/_{10}$ normaler Natronlauge und Phenolphthaleïn als Indikator. Nicht alle der untersuchten Säuren lassen sich gleich gut auf die angegebene Weise titrieren. Aus diesem Grunde wurde in dieser Hinsicht mit ihnen ein Vorversuch angestellt und die hiebei erhaltenen Resultate für die Bestimmung der Esterifikationskonstante in Rechnung gezogen.

Bei der Titration mit $^1/_{10}$ normaler Natronlauge brauchten $^1{}_{10}$ normale methylalkoholische Lösungen der folgenden Säuren statt der theoretischen Menge (20 ccm):

---

[1]) Monatshefte f. Chem. **28**, 1187 (1907).

0,2720 g	Phenylessigsäure	20,0 ccm
0,4240 g	Diphenylessigsäure	20,0 „
0,5760 g	Triphenylessigsäure	20,1 „ 20,05 „
0,3000 g	p-Tolylessigsäure	20,05 „
0,4520 g	Phenyl-p-tolylessigsäure	20,0 „
0,6040 g	Diphenyl-p-tolylessigsäure	20,0 „
0,3040 g	p-Oxyphenylessigsäure	20,2 „
0,5560 g	p-Oxydiphenylessigsäure	20,1 „
0,6080 g	p-Oxytriphenylessigsäure	20,15 „
0,6660 g	m-Methoxy-p-oxytriphenylessigsäure	20.3-20,5 ccm

Bei den Säuren mit Phenolcharakter ist der Übergang in Rot nicht mit der gleichen Schärfe ausgeprägt wie bei den andern Säuren. Aus diesem Grunde verbrauchten sie auch immer etwas mehr Alkali als die theoretische Menge. Nur sehr undeutlich ist der Neutralisationspunkt bei der m-Methoxy-p-Oxytriphenylessigsäure zu erkennen. Die Triphenylessigsäure und die Diphenyl-p-tolylessigsäure wurden wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Methylalkohol in der Wärme titriert. Trotz ihrer geringen Azidität läßt sich bei ihnen noch eine leidliche Titration bewerkstelligen.

Nach diesen Vorversuchen wurde nun zur Bestimmung der Esterifikationskonstanten geschritten. In den folgenden Tabellen 17 und 18 finden sich zunächst die Resultate mit der Essigsäure.

Tabelle 17.

Essigsäure.

Minuten	t	a—x	% verestert	K
1	0. 017	14. 85	25. 75	7. 758
2	0. 033	11. 40	43. 00	7. 324
4	0. 067	6. 38	68. 10	7. 443
6	0. 100	3. 39	83. 05	7. 708
8	0. 133	2. 23	88. 85	7. 146
10	0. 167	1. 37	93. 15	6. 986
13	0. 217	0. 65	96. 75	6. 868

Tabelle 18.

Essigsäure.

Minuten	t	a—x	% verestert	K
1	0.017	15.10	24.50	7.323
2	0.033	11.50	42.50	7.210
3	0.050	8.75	56.25	7.180
4	0.067	6.55	67.25	7.272
5	0.083	4.92	75.40	7.277
6	0.100	3.95	80.25	7.044
7	0.117	3.00	85.00	7.062
8	0.133	2.25	88.75	7.116
9	0.150	1.82	90.90	6.940
10	0.167	1.42	92.90	6.892
11	0.183	1.00	95.00	7.096
12	0.200	0.80	96.00	6.990
13	0.217	0.58	97.10	7.097
14	0.233	0.50	97.50	6.874
15	0.250	0.43	97.85	6.670

Wegen der außerordentlichen Geschwindigkeit der Veresterung wurden die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Veresterungsproben kleiner als bei der Phenylessigsäure gewählt; die Zeit t ist jedoch ebenfalls in Stunden ausgedrückt. Bei dem raschen Arbeiten, welches die Veresterung dieser Säure erheischt, sind die Schwankungen in der Konstante unvermeidlich. Auch hier läßt sich, wie schon bei der Phenylessigsäure angegeben wurde (Seite 21) und zwar noch viel deutlicher, das Abfallen der Konstanten erkennen.

Als Vergleichsresultate für die Phenylessigsäure wählen wir jene in Tabelle 7 (S. 29) gegebenen. Während bei der Essigsäure mit der hohen Anfangskonstante 7,758 (Tab. 17) nach etwas mehr als zwei Minuten schon 50 % verestert sind, wird bei der Phenylessigsäure mit der Anfangskonstante 3,566 dieser Wert erst nach etwa 5 Minuten erreicht. Bei der Diphenylessigsäure (Tab. 19 und 20) sinkt die Konstante auf 0,202 und die 50 Prozent sind also erst nach $1^1/_2$ Stunden verestert; bei der Triphenylessigsäure (Tab. 21) war nach 1000 Stunden dieser Wert bei weitem noch nicht erreicht.

Tabelle 19.

Diphenylessigsäure.

t	a—x	% verestert	K
1.0	12.55	37.25	0.202
1.5	9.85	50.75	0.205
2.0	7.78	61.10	0.205
2.5	6.20	69.00	0.203
3.0	4.95	75.25	0.202
3.5	4.05	79.75	0.198
4.0	3.30	83.50	0.196

Tabelle 20.

Diphenylessigsäure.

t	a—x	% verestert	K
0.5	15.90	20.5	0.199
1.0	12.32	38.4	0.210
1.5	9.65	51.75	0.211
2.0	7.62	91.90	0.209

Tabelle 21.

Triphenylessigsäure.

t	a—x		% verestert	K
25	19.43	(19.40)	2.85	0.000503
50	19.25	(19.20)	3.75	0.000332
100	19.15	(19.00)	4.25	0.000188
200	19.05	(18.60)	4.75	0.000106
400	18.65	(17.60)	6.75	0.000076
600		(16.80)		
800		(16.)50		
1000		(15.90)		

Die letztere Säure ist einem exakten Vergleich nicht leicht zugänglich. Sie zeigt eine so geringe Löslichkeit in Methylalkohol, daß es unmöglich ist, von ihr die gewünschte $^1/_{10}$ Normallösung herzustellen. Die Bestimmungen wurden deshalb in $^1/_{20}$ normalen Lösungen vorgenommen, und ebenso war auch die Salzsäure als Katalysator $^1/_{20}$ normal. Wenn

man die Konstanten für einen Vergleich mit den andern Säuren gebrauchen will, so wären sie demnach nach dem Proportionalitätsgesetz zu verdoppeln. Allein wie Tab. 21 zeigt, kann den sehr stark fallenden Zahlen keine große Exaktheit beigemessen werden. Zwar wurde versucht, die Bestimmung dadurch von einer Fehlerquelle zu befreien, daß die während der langen Experimentdauer sich bildende Menge von Methylchlorid in Rechnung gezogen wurde. Aus diesem Grunde wurde in einem besondern Versuche die Methylchloridbildung in $^1/_{10}$ normaler methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure verfolgt (Tab. 22).

Tabelle 22.

Methylchloridbildung.

Stunden	Titriert mit $\frac{N}{10}$ NaOH	Zu CH_3Cl umgesetzt.
0	10.0	0
25	9.97	0.03
50	9.95	0.05
100	9.85	0.15
200	9.55	0.45
300	9.35	0.65
400	8.95	1.05

Die Werte für das gebildete Methylchlorid sind mit je 10 ccm einer $^1/_{10}$ normalen Salzsäure erhalten worden; sie wurden direkt auch für die Korrektur der mit 20 ccm $^1/_{20}$ normaler Salzsäure ausgeführten Bestimmungen in Tab. 21 benutzt.

Will man die Werte in Tab. 21 trotz der ihnen anhaftenden Unsicherheit für einen wenigstens approximativen Vergleich benutzen, so läßt sich folgendes sagen: Durch Eintritt einer Phenylgruppe in die Essigsäure ist die Esterifikationskonstante (7,758) um etwa die Hälfte verkleinert worden (3,566); die zweite Phenylgruppe vermag die ursprüngliche Konstante auf den 38. Teil zu erniedrigen (0,202); einen noch unvergleichlich größeren Einfluß übt die dritte Phenylgruppe aus, d. h. jetzt wird die Konstante etwa 7 700 bis 50 000 mal kleiner. Es verhalten sich die Konstanten der Essigsäure,

Phenylessigsäure, Diphenylessigsäure und Triphenylessigsäure zu einander wie

$$1 \quad : \quad \frac{1}{2{,}17} \quad : \quad \frac{1}{38{,}2} \quad : \quad \frac{1}{7700} \quad \left(\text{bis } \frac{1}{50000} \right)$$

Graphisch sind die Resultate der Tabellen 18—21 in Fig. 2 wiedergegeben.

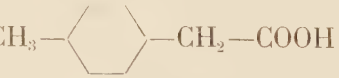
Diese Resultate machen uns nochmals auf die Esterifikationsbestimmungen aufmerksam, welche Heyl und V. Meyer mit der Triphenylessigsäure angestellt hatten. Wie schon erwähnt, hatten sie bei dreistündigem Einleiten von Salzsäuregas in die siedende methylalkoholische Lösung der Säure 20 % Ester erhalten. Dieser Betrag wurde von ihnen in der Weise festgestellt [1]), daß sie aus dem mit Äther aufgenommenen Reaktionsgemisch die Säure mittels verdünnter Natronlauge entfernten und den Ester nach dem Trocknen zur Wägung brachten. Gegen diese Art der Esterbestimmung könnte geltend gemacht werden, daß sich vielleicht der gebildete Ester durch Behandeln mit Natronlauge leicht verseifen lasse; dann müßten die Zahlen von Heyl und V. Meyer zu wenig Ester angeben. Allein wie in dem Kapitel über die Verseifung der Ester dargetan werden soll, erweist sich der Triphenylessigsäuremethylester sehr beständig gegen verseifende Mittel. Gewichtiger jedoch scheint folgendes Bedenken. Wie schon Elbs und Tölle [2]) und neuerdings Schmidlin und Hodgson [3]) erwähnen, sind die Alkalisalze der Triphenylessigsäure sehr unbeständig und leicht hydrolytisch spaltbar. Es könnte deshalb die Vermutung nahe liegen, daß infolge der Behandlung des Säure- und Estergemisches mit Natronlauge die von Heyl und V. Meyer gefundene Estermenge zum Teil aus freier Triphenylessigsäure bestand und deshalb die von ihnen angegebene Zahl von 20 % Ester zu hoch gegriffen sei.

[1]) Vergl. Ber. d. D. chem. Ges. **27**, 510 (1894).
[2]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **32**, 622 (1885).
[3]) Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 441 (1908).

Ich stellte deshalb diesen Esterifikationsversuch unter den gleichen Bedingungen wie Heyl und V. Meyer an. In die methylalkoholische, mit Salzsäuregas gesättigte Lösung von 2,860 g Säure, die sich in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Rückflußkühler befand, wurde während drei Stunden ein kräftiger Strom trockenen Salzsäuregases eingeleitet. Hierauf wurde die Lösung in einer Platinsschale eingedampft, der Rückstand mit überschüssigem 10% igem Ammoniakwasser aufgekocht und filtriert. Auf dem Filter blieben 0,0780 g Ester vom Schmelzpunkt 181—182° (182°); aus dem Filtrat konnten 2,5740 g unveränderte Säure isoliert werden. Es waren also verestert 8,17% Säure und zurückgewonnen 90,0% Säure.

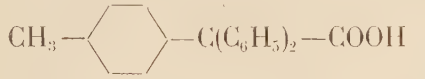
Es mußte nun noch dem Einwand begegnet werden, daß bei dem letzteren Versuche ein Teil des Esters von dem heißen wässerigen Ammoniak verseift werden könnte. Dem ist jedoch nicht so, wie ein besonders angestellter Versuch zeigte. 1,319 g reinen Esters wurden mit 30 ccm 10-prozentigem Ammoniakwasser während 30 Minuten am Rückflußkühler gekocht und dann filtriert. Auf dem Filter blieben 1,2917 g Ester, also 98% der angewandten Menge. Im Filtrat konnte mit Salzsäure keine Triphenylessigsäure ausgefällt werden. Nimmt man an, daß die fehlenden 2% Ester wirklich verseift worden sind und bringt sie bei dem beschriebenen Veresterungsversuch in Anrechnung, so würde folgen, daß bei demselben 10 Prozent Säure verestert worden sei, eine Zahl, welche um die Hälfte hinter der von Heyl und V. Meyer angegebenen zurückbleibt.

Es wurde nun weiter ermittelt, ob Substituenten in der Phenylgruppe bei den untersuchten Säuren noch einen weitern Einfluß auf die Esterifikation auszuüben vermögen. Substituent sei zunächst eine Methylgruppe. Die untersuchten Säuren sind die p-Tolylessigsäure,



(Tab. 23), die Phenyl-p-tolylessigsäure,

(Tab. 24 und 25), und die Diphenyl-p-tolylessigsäure,



(Tab. 26). Bei der letzteren Säure musste wegen der langen Versuchsdauer wieder die Bildung von Methylchlorid nach Tab. 22 in Rechnung gezogen werden.

Tabelle 23.

p-Tolylessigsäure.

t	a—x	% verestert	K
0.1	8.42	57.9	3.752
0.2	3.60	82.0	3.724
0.3	1.55	92.25	3.690
0.4	0.70	96.50	3.640
0.5	0.31	98.45	3.619
0.6	0.15	99.25	3.562

Tabelle 24.

Phenyl-p-tolylessigsäure.

t	a—x	% verestert	K
0.5	15.50	22.50	0.221
1.0	12.40	38.00	0.209
1.5	9.60	52.00	0.212
2.0	7.65	61.75	0.209

Tabelle 25.

Phenyl-p-tolylessigsäure.

t	a—x	% verestert	K
0.5	15.90	20.50	0.199
1.0	12.60	37.00	0.201
1.5	10.10	49.50	0.198
2.0	8.25	58.75	0.192
2.5	6.52	67.40	0.195
3.0	5.30	73.50	0.192
3.5	4.28	78.60	0.191
4.0	3.60	82.00	0.186

Tabelle 26.

Diphenyl-p-tolylessigsäure.

t	a—x		% verestert	K
50	19.60	(19.55)	2.0	0.000175
100	19.35	(19.20)	3.25	0.000144
200	19.15	(18.70)	4.25	0.000094
400	17.97	(16.92)	10.15	0.000116
600		(15.15)		
1000		(13.50)		

Die Tolylessigsäure weist einen etwas höhern Wert der Esterifikationskonstante auf, als die Phenylessigsäure, aber in der gleichen Größenordnung. Bei der Phenyl-p-tolylessigsäure wiederholen sich annähernd die Zahlen, welche bei der Diphenylessigsäure gefunden wurden, und schließlich sind auch die Werte für die Diphenyl-p-tolylessigsäure von der gleichen Größenordnung wie bei der Triphenylessigsäure. Durch Eintritt einer Methylgruppe als Substituent in den Kern ist also bei diesen arylierten Essigsäuren die Esterifikationsgeschwindigkeit nicht wesentlich beeinflußt worden. Diese Versuchsserie bestätigt außerdem die Befunde der Tab. 17—21, daß die Esterifikationsgeschwindigkeit der Essigsäure durch Eintritt von Arylgruppen successive herabgedrückt wird und vor allem durch das dritte Aryl eine sehr starke Verzögerung erleidet. Graphisch würde sich beinahe das gleiche Bild ergeben wie in Fig. 2.

In einer weiteren Versuchsserie wurde als Substituent im Kern die Hydroxylgruppe gewählt. Die Versuche wurden angestellt an der p-Oxyphenylessigsäure (Tab. 27 und 28), der p-Oxydiphenylessigsäure (Tab. 29 und 30) und der p-Oxytriphenylessigsäure (Tab. 31).

Tabelle 27.

p-Oxyphenylessigsäure.

t	a—x	% verestert	K
0. 1	8. 0	60. 0	3. 979
0. 2	3. 5	82. 5	3. 785
0. 3	1. 9	90. 5	3. 408
0. 4	1. 2	94. 0	3. 055
0. 5	0. 7	96. 5	2. 912
0. 6	0. 5	97. 5	2. 670
		Mittel	3. 302

Tabelle 28.

p-Oxyphenylessigsäure.

t	a—x	% verestert	K
0. 100	8. 0	60. 0	3. 979
0. 200	3. 6	82. 0	3. 724
0. 300	1. 5	92. 5	3. 750
0. 387	1. 4	93. 0	3. 014
0. 450	0. 9	95. 5	2. 993
0. 517	0. 6	97. 0	2. 948
		Mittel	3. 401

Tabelle 29.

p-Oxydiphenylessigsäure.

t	a—x	% verestert	K
0. 5	15. 8	21. 0	0. 205
1. 0	12. 6	37. 0	0. 201
1. 5	10. 1	49. 5	0. 198
2. 0	8. 2	59. 0	0. 194
3. 6	5. 7	71. 5	0. 182

Tabelle 30.

p-Oxydiphenylessigsäure.

t	a—x	% verestert	K
0.5	15.75	21.25	0.208
1.0	12.55	37.25	0.202
1.5	10.00	50.00	0.201
2.0	8.10	59.50	0.196
2.5	6.60	67.00	0.193
3.0	5.70	71.50	0.182
3.5	4.85	75.75	0.176
4.0	3.90	80.50	0.178

Tabelle 31.

p-Oxytriphenylessigsäure.

t	a—x	% verestert	K
100	18.50	7.5	0.000339
200	18.20	9.0	0.000315
400	18.10	9.5	0.000184

Die Anfangsgeschwindigkeit bei der Veresterung der p-Oxyphenylessigsäure ist merklich höher als bei der Phenylessigsäure. Was aber hier noch mehr auffällt, ist der ungewöhnlich starke Abfall der Konstanten, welcher in beiden angestellten Versuchen (Tab. 27 und 28) sich kundgibt. Trotz der hohen Anfangskonstante sinkt deshalb der Mittelwert unter jenen der Phenylessigsäure (Tab. 7). Es wurde schon erwähnt (S. 21), daß H. Goldschmidt dieses Sinken der Konstanten in hochprozentigem Alkohol dem Einfluß des während der Veresterung gebildeten Wassers zuschreibt. Kailan[1]) wies bei der Veresterung der Benzoësäure nach, daß diese Erscheinung nur bei Lösungen in absolutem Alkohol deutlich hervortritt und bei hohen Benzoësäure-Konzentrationen. Es scheint nun hier ein Fall vorzuliegen, wo das Abfallen der Konstante auch durch die Konstitution der veresterten Säure mitbedingt wird; der Einfluß auf den Gang der Konstanten wäre der Hydroxylgruppe zuzuschreiben.

[1]) Monatshefte f. Chem. **27**, 550 (1906).

Die Konstante der p-Oxydiphenylessigsäure zeigt, wie zu erwarten war, wieder die gleichen Werte wie die Diphenylessigsäure; nur ist auch in diesem Falle ein etwas stärkeres Sinken der Konstanten zu bemerken. Die p-Oxytriphenylessigsäure endlich wird wieder sehr langsam verestert.

Die im vorhergehenden beschriebenen Resultate regten nun zu der Frage an, welchen Einfluß Substituenten anderer Natur am α-Kohlenstoffatom neben Arylen auf die Esterifikationsgeschwindigkeit ausüben würden. Dieser Prüfung wurden zunächst die hydroxylierten Essigsäuren Glycolsäure (Tab. 32), Mandelsäure (Tab. 33) und Benzilsäure (Tab. 34) unterzogen.

Tabelle 32.

Glycolsäure.

t	a—x	% verestert	K
0.017	43.70	31.50	9.859
0.033	9.55	57.25	9.631
0.067	4.62	76.90	9.546
0.100	2.55	87.25	8.945
0.188	1.40	93.00	8.662
0.200	0.50	97.50	8.010

Tabelle 33.

Mandelsäure.

t	a- x	% verestert	K
0.100	9.80	51.00	3.698
0.200	4.80	76.00	3.099
0.217	2.73	86.35	3.053
0.383	1.45	92.75	2.973
0.467	0.95	95.25	2.836
0.550	0.55	97.25	2.835

Tabelle 34.

Benzilsäure.

t	a—x	% verestert	K
1.0	19.20	4.00	0.0177
27.0	9.20	54.00	0.0129
75.0	2.15	89.15	0.0129

Nach einem Vorversuch, bei welchem die Glycolsäure eine raschere Esterifizierung aufwies als die Essigsäure, wurden die Bestimmungen nochmals mit der gleichen Probe methylalkoholischer Salzsäure und zu derselben Zeit ausgeführt wie jene von der Essigsäure in Tab. 17 wiedergegebenen. Das Resultat (Tab. 32) ist sehr überrachend. Während bei allen bisher untersuchten Säuren irgend ein Substituent in α-Stellung zur Carboxylgruppe eine Hemmung der Esterifikationsgeschwindigkeit verursacht, begegnen wir hier dem merkwürdigen Fall, daß die Glycolsäure eine höhere Esterifikationskonstante (9.859, nach einer Minute) als die Essigsäure (7,758, ebenfalls nach einer Minute) besitzt. — Das Ergebnis war so auffallend, daß nach einer Fehlerquelle in der Bestimmung gesucht wurde, jedoch ohne Erfolg. Die verwendeten $^1/_5$ normalen Lösungen der Glycolsäure und Essigsäuren wurden auf ihren Titer geprüft. Sie verbrauchten ganz genau die theoretisch erforderliche Menge $^1/_{10}$ normaler Natronlauge. Die Essigsäure war das reinste Produkt „Kahlbaum“, das vor Gebrauch wiederholt destilliert war.

Die erwähnte Tatsache ist nicht leicht zu erklären; sie könnte zu der Vermutung führen, daß die eigentümliche Konstitution der Glycolsäure als primärer Alkohol und Säure einen andern Gang des Esterifikationsprozesses bedinge, bei welchem vielleicht die alkoholische Hydroxylgruppe sich intermediär beteiligt. Freilich sollte man dann erwarten dürfen, daß auch die am α-Kohlenstoffatom substituierten α-Oxy-Carbonsäuren wenigstens ein analoges Verhalten bekunden. Nun weist aber die Mandelsäure eine kleinere Esterifikationskonstante (3.098) auf als die Phenylessigsäure (3.566); die Konstante ist jedoch wieder größer als jene der Diphenylessig-

säure (0,202) und ebenso ist auch der Wert für die Benzilsäure bedeutend höher als für die Triphenylessigsäure, trotzdem beide letztere Säuren alle drei Wasserstoffatome der Methylgruppe durch Substituenten ersetzt haben. Es ist daraus wiederum ersichtlich, daß kein anderer Substituent die dritte Phenylgruppe in ihrer stark verzögernden Wirkung zu ersetzen vermag.

Zum Schlusse wurde noch eine Versuchsreihe an chlorierten Essigsäuren angestellt.

Tabelle 35.

Chloressigsäure.

t	a—x	% verestert	K
0.05	15.25	23.75	2.355
0.10	11.25	43.75	2.499
0.20	6.60	67.00	2.407
0.30	3.85	80.75	2.385
0.40	2.70	86.50	2.174
0.50	1.90	90.50	2.045

Tabelle 36.

Phenylchloressigsäure.

t	a—x	% verestert	K
0.5	11.98	40.1	0.445
1.0	7.30	63.5	0.438
1.5	4.50	77.0	0.432
2.0	3.00	85.0	0.412
2.5	2.20	89.0	0.383
3.0	1.50	92.5	0.375
3.5	1.05	94.75	0.366

Die Chloressigsäure weist eine bedeutend niedrigere Konstante (2,355) auf als die Phenylessigsäure (3.566), während sie Sudborough und Lloyd bei ihren Versuchen mit Äthylalkohol größer gefunden hatten (Chloressigsäure 2,432, Phenylessigsäure 2,068). Es ist hier auch der große Unter-

schied in den Konstanten der Glycolsäure und Chloressigsäure sehr bemerkenswert und das Gleiche gilt bei einem Vergleich der Konstanten der Mandelsäure (3,098) mit der Phenylchloressigsäure (0,448). Hingegen wird die Phenylchloressigsäure rascher esterifiziert als die Diphenylessigsäure. —

Versuche, welche auch mit der Diphenylchloressigsäure angestellt wurden, führten zu keinem Resultate. In der salzsauren methylalkoholischen Lösung war nach ganz kurzer Zeit alles Chlor der Diphenylchloressigsäure in Form von Chlorwasserstoff abgespalten, was sich bei der Titration unschwer zu erkennen gab.

Eine letzte Bestimmung wurde an der ebenfalls tertiären m-Methoxy-p-Oxytriphenylessigsäure angestellt. a war in diesem Falle = 20,3; nach 100 Stunden betrug a-x (korr.) = 19,50. Daraus berechnet sich die Konstante zu 0,000175. — Es ist also auch diese Säure der Esterifikation ebensowenig zugänglich, wie die anderen schon beschriebenen tertiären aromatischen Säuren.

Die Anfangskonstanten der in diesem Abschnitte untersuchten Säuren seien hier nochmals zusammengestellt.

Essigsäure	7,758
Phenylessigsäure	3,566
Diphenylessigsäure	0,202
Triphenylessigsäure	(0,001—0,0001)
p-Tolylessigsäure	3,752
Phenyltolylessigsäure	0,221
Diphenyltolylessigsäure	(0,00017)
p-Oxyphenylessigsäure	3,979
p-Oxydiphenylessigsäure	0,208
p-Oxytriphenylessigsäure	(0,0003)
Glycolsäure	9,859
Mandelsäure	3,098
Benzilsäure	0,0177
Chloressigsäure	2,355
Phenylchloressigsäure	0,455
3-Methoxy-4-Oxytriphenylessigsäure	(0,00017)

4. Verseifung der Ester arylierter Essigsäuren.

Während bei der Veresterung substituierter Essigsäuren ein gesetzmässiger Einfluß der Konstitution dieser Verbindungen auf die Geschwindigkeit der Reaktion unverkennbar ist, läßt sich derselbe bei der Verseifung der Ester zwar ebenfalls konstatieren; er ist jedoch nicht so scharf ausgeprägt.

Über die Verseifung substituierter Essigsäureester liegen Untersuchungen vor von Reicher[1]), de Hemptinne[2]), Löwenherz[3]), van Dijken[4]), Sudborough und Feilmann[5]). Die Bestimmungen dieser Forscher wurden teils mit Basen, teils mit Säuren als verseifenden Agentien angestellt. Nach ihren Befunden ist die katalytische Wirkung des OH-Jons der Base eine viel beträchtlichere als die des H-Jons der Säure, so daß die Verseifung mit Basen ungefähr 1000mal schneller verläuft als mit Salzsäure und aus diesem Grunde die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate sich nicht miteinander vergleichen lassen. Aber auch innerhalb der mit Alkalien erhaltenen Versuchsreihen machen sich Abweichungen geltend, die von dem Verseifungsmittel abhängig sind.

In der folgenden mit Natronlauge ausgeführten Versuchsserie (Tab. 37) von Reicher lässt sich zwar erkennen, daß Substitution am α-Kohlenstoffatom die Verseifungsgeschwindigkeit

[1]) Ann. d. Chem. **228**, 257 (1885).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, 561 (1894).
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 389 (1894).
[4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**, 106 (1895).
[5]) Chem. Centralbl. **1898**, I. 321; vergl. auch Journ. Chem. Soc. **75**, 467 (1899).

hemmt, ähnlich wie bei der Veresterung, doch nicht mit der gleichen Regelmässigkeit; denn die beiden primären Säuren Buttersäure und Isovaleriansäure zeigen eine geringere Konstante als die sekundäre Isobuttersäure. Bei den Zahlen von van Dijken, der mit Kalilauge verseifte, scheint das Sinken der Geschwindigkeitskonstante nur von der Größe der Kohlenstoffkette, welche an die Carboxylgruppe gebunden ist, abhängig zu sein.

Tabelle 37.

Äthylester der Verseifungskonstante

	Reicher	van Dijken
Essigsäure	3. 204	—
Propionsäure . . .	2. 816	6. 1
Buttersäure	1. 702	3. 5
Isobuttersäure . . .	1. 731	3. 2
Isovaleriansäure . . .	0. 641	1. 7

Folgende Verseifungsversuche (Tab. 38) von Hemptinne und Löwenherz[1]) und von van Dijken wurden mit Salzsäure als verseifendem Mittel ausgeführt.

Tabelle 38.

Äthylester der Verseifungskonstante

	Hemptinne u. Löwenherz	van Dijken
Essigsäure	0. 0057	—
Propionsäure . . .	0. 0061	0. 007
Buttersäure	0. 0035	0. 0046
Isobuttersäure . . .	0. 0034	0. 0046
Isovaleriansäure . . .	0. 0012	0. 0020

Es läßt sich aus den beiden Serien nur folgern, daß die Verseifungsgeschwindigkeit mit steigender Kohlenstoffzahl der Kette im allgemeinen abnimmt, unabhängig davon, ob der Ester von einer primären oder sekundären Säure gebildet sei. — Eine Abhängigkeit von der Konstitution fanden jedoch Sudborough und Feilmann bei der Verseifung der Äthylester methylsubstituierter Essigsäuren mittels Natronlauge. Am

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 396 (1894).

raschesten wird der Ester der Essigsäure verseift, dann folgen jene der Propionsäure, Isobuttersäure, Trimethylessigsäure, also in der gleichen Reihenfolge, in der sich die Schnelligkeit ihrer Entstehung ausdrückt (vergl. S. 38, Tab. 16).

Schwer zu deuten sind die von Löwenherz (loc. cit.) mit Salzsäure ermittelten Verseifungskonstanten für die Äthylester der

Essigsäure	0,0057
Monochloressigsäure	0,0033
Dichloressigsäure	0,0053
Trichloressigsäure	0,1—0,2 (ungenau).

Die Verseifung mit Salzsäure erfolgt also bei der Monochloressigsäure langsamer als bei der Essigsäure, wird wieder rascher bei der Dichloressigsäure und noch mehr bei der Trichloressigsäure. Dem gegenüber stehen die Angaben von Sudborough und Feilmann, welche fanden, daß die chlorierten und bromierten Essigsäureäthylester mit alkoholischer Kalilauge rascher verseift werden als der Essigsäureester.

Einen Einfluß der Konstitution auf die Verseifungsgeschwindigkeit wies Hjelt[1]) bei alkylsubstituierten Malonsäureestern nach; die dialkylsubstituierten Verbindungen werden viel schwerer angegriffen als die monoalkylsubstituierten. Das gleiche Verhalten fand er an den Estern dreibasischer Säuren[2]), welche an dem der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatome zwei Substituenten tragen.

Von arylierten Derivaten des Essigsäureesters wurden durch Findlay und Turner[3]) die Äthylester der Phenylessigsäure und Mandelsäure miteinander verglichen. Die Hydroxylgruppe übt einen großen beschleunigenden Einfluß aus. Sie fanden als Verseifungskonstante für den Phenylessigsäureester = 12,4; für den Mandelsäureester = 66. — Durch Ersatz

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **29**, 110, 1864 (1896).
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. **29**, 1867 (1896).
[3]) Journ. Chem. Soc. **87**, I, 747 (1905).

des Hydroxylwasserstoffs durch Alkyl wird die Verseifungsgeschwindigkeit wieder gemindert.

Ueber die Verseifung anderer arylierter Ester der Essigsäure finden sich keine quantitativen Versuche in der Literatur. Von dem Triphenylessigsäureäthylester erwähnen Schmidlin und Hodgson[1]), daß er sehr schwer zu verseifen sei; beim kürzeren Erhitzen mit verdünnter alkoholischer Kalilauge geht er gar nicht, beim fünfstündigen Erhitzen mit konzentrierter wässeriger Kalilauge nicht vollständig in Lösung.

Die in den folgenden Versuchen beschriebenen Verseifungen der arylierten Essigsäureester wurden in methylalkoholischer Lösung vorgenommen, da die untersuchten Ester in Wasser unlöslich sind. Der dafür verwendete Methylalkohol war nicht absolut wie bei den Veresterungsversuchen, sondern nur einmal über Natrium destilliert. Die Verseifungskonstanten mögen deshalb etwas höher ausgefallen sein, als sie sich in absolutem Methylalkohl ergeben würden. Es kann aber die Differenz keine bedeutende sein, da nach Kremann[2]) ein Wasserzusatz zu Methylalkohol von viel geringerem Einfluß auf die Verseifung ist, als ein solcher zu den höheren Alkoholen, bei welchen der in Betracht kommende geringe Wassergehalt übrigens auch nur wenig ausmacht. Kremann bestimmmte die Verseifungskonstante in Lösungen, die an Ester- wie an Natriumhydroxyd-Gehalt $^1/_{20}$ normal waren, einmal in wasserfreien (?), dann in wässerigen Alkoholen von verschiedenem Wassergehalt. Dabei fand er, daß z. B. ein Gehalt von 5% Wasser in der Lösung die Verseifungskonstante des Essigsäureäthylesters um folgenden Betrag zu erhöhen vermöge:

in methylalkoholischer Lösung von 0,00199 auf 0,0291;
in äthylalkoholischer „ „ 0,00727 „ 0,147;
in n-propylalkoholischer „ „ 0,0235 „ 0,465.

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. **41**, 444 (1908).
[2]) Monatshefte f. Chem. **26**, 281 (1905).

Die Arbeitsweise war bei allen Verseifungsversuchen die folgende: Je 100 ccm einer $^1/_5$ normalen methylalkoholischen Esterlösung und einer ebenfalls $^1/_5$ normalen methylalkoholischen Kalilauge, beide auf 25° vorgewärmt, wurden mit einander vermischt und bei 25° im Thermostaten stehen gelassen. Die Lösung war also sowohl an Ester als auch an Kalilauge $^1/_{10}$ normal. Nach bestimmten Zeiten wurden 20 ccm herauspipettiert und die für die Veresterung nicht verwendete Kalilauge mit $^1/_{10}$ normaler Salzsäure titriert.

Der Verseifungsvorgang ist eine bimolekulare Reaktion, und es gilt für sie bei Anwendung äquimolekularer Mengen Ester und Kalilauge die Gleichung

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x)\,a}.$$

K = die Geschwindigkeitskonstante;
t = die Zeit (in Stunden gerechnet);
x = die Menge verseiften Esters resp. ccm verbrauchten Alkalis.
a = die Menge der für die Verseifung jeder einzelnen Probe angewandten $^1/_{10}$ normalen Kalilauge. Da bei allen Versuchen a = 20 ccm ist, so wurde in die Kolonnen der Wert

$$aK = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a-x}$$ aufgenommen.

Die Resultate an den Methylestern der Essigsäure, Phenylessigsäure, Diphenylessigsäure, Triphenylessigsäure und Diphenyl-p-tolylessigsäure sind folgende.

Tabelle 39.

Essigsäuremethylester.

t	a—x	aK
27.5	15.61	0.0102
51.0	13.35	0.0098
77.0	11.40	0.0098
118.0	9.50	0.0094
246.0	6.53	0.0084
	Mittel	0.0095

Tabelle 40.

Essigsäuremethylester.

t	a—x	aK
17. 0	16. 90	0. 0097
24. 0	15. 85	0. 0101
48. 0	13. 55	0. 0095
96. 0	10. 60	0. 0089
144. 0	8. 10	0. 0102
212. 0	7. 08	0. 0086
312. 0	5. 70	0. 0080
	Mittel	0. 0093

Tabelle 41.

Phenylessigsäuremethylester.

t	a—x	aK
17. 0	15. 15	0. 0178
24. 0	13. 90	0. 0174
48. 0	10. 90	0. 0168
96. 0	7. 85	0. 0163
144. 0	6. 15	0. 0156
212. 0	4. 71	0. 0153
312. 0	3. 55	0. 0149
	Mittel	0. 0163

Tabelle 42.

Diphenylessigsäuremethylester.

t	a—x	aK
17. 0	19. 00	0. 0031
24. 0	18. 57	0. 0032
96. 0	16. 25	0. 0024
212. 0	13. 50	0. 0023
312. 0	11. 80	0. 0022
504. 0	10. 20	0. 0020
	Mittel	0. 0025

Tabelle 43.

Triphenylessigsäuremethylester.

t	a—x	aK
120	20.0	—
480	20.0	—

Tabelle 44.

Diphenyl-p-tolylessigsäuremethylester.

t	a—x	aK
120	20.0	
480	19.92	

Fassen wir die Mittelwerte der Verseifungskonstanten zusammen:

Methylester der	Essigsäure	0,0094
„ „	Phenylessigsäure	0,0163
„ „	Diphenylessigsäure	0,0025
„ „	Triphenylessigsäure	—
„ „	Diphenyl-p-tolylessigsäure	—

Durch Eintrit einer Phenylgruppe wächst also die Verseifungskonstante des Essigsäurenmethylesters beinahe um das Doppelte, sinkt jedoch durch Eintritt zweier Penylgruppen auf den vierten Teil ihres Betrages und entzieht sich wegen der auffallenden Langsamkeit des Reaktionsverlaufes beim Eintritt dreier Phenylgruppen der Messung. Eine Analogie mit der Veresterung läßt sich hier nur unter der Bedingung erblicken, daß man die Essigsäure selbst und ihren Ester von einem Vergleich ausschließt, also nur ihre phenylierten Derivate in Betracht zieht.

Bei der Veresterung der entsprechenden Säuren ist unzweifelhaft die Konstitution von Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion. Das scheint bei der Verseifung nicht mehr durchwegs der Fall zu sein. Man könnte sich leicht versucht fühlen, den Grund der verschieden großen Verseifungsgeschwindigkeit in der Acidität der Säure zu suchen. In der Tat ist die Affinitätskonstante der Phenylessig-

säure, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, (Seite 4) größer gefunden worden als jene der Essigsäure; auch weiß man von der Triphenylessigsäure, daß sie eine außerordentlich schwache Säure ist, und vermutlich wird die Affinitätskonstante der Diphenylessigsäure zwischen jenen der Phenyl- und Triphenylessigsäure befindlich gefunden werden. So wird z. B. auch der Ester der stärker sauren Mandelsäure rascher verseift als jener der Phenylessigsäure.

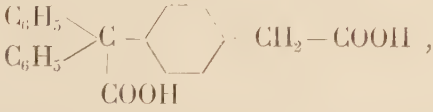
Sudborough und Feilmann (vergl. auch Sudborough und Lloyd) glauben sich wegen des Verhaltens der halogenierten Essigsäureester, die mit Kalilauge rascher verseift werden als Essigsäureester, zu der Annahme berechtigt, daß hier die Acidität der betreffenden Säuren zum Hauptfaktor für die Verseifungsgeschwindigkeit werde, falls man eine Base als Verseifungsmittel anwende. — Daß jedoch die Stärke der Säuren nicht der einzige Faktor für die Verseifungsgeschwindigkeit ihrer Ester sein kann, beweisen zur Genüge die citierten Versuche Hjelts, welcher bei der Untersuchung einer großen Anzahl substituierter Malonsäuren keine direkten Beziehungen zwischen der Verseifungsgeschwindigkeit und der Affinitätskonstante nachweisen konnte.

Die außerordentliche Beständigkeit des Triphenylessigsäure- und des Diphenyl-p-tolylessigsäure-Methylesters gegen verseifende Mittel veranlaßte, noch weitere Versuche mit ihnen anzustellen.

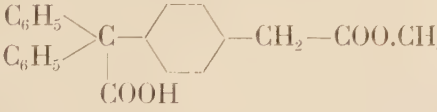
Je eine Probe der beiden Ester wurde mit der äquimolekularen Menge $^1/_{10}$ normaler methylalkoholischer Kalilauge während 5 Stunden zum Sieden erhitzt und weitere 20 Stunden stehen gelassen. Die Titration des Gemisches bewies, daß kein Ester verseift war. — Beide Ester wurden nun auch auf ihre Beständigkeit gegen wässeriges Alkali geprüft. Je 1,5 g der Ester wurden mit der doppelten zur Verseifung nötigen Menge normaler Kalilauge während einer Stunde zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen das Gemisch titriert. Es war ebenfalls kein Ester verseift.

Die arylierten tertiären Säuren stellen also ihrer Veresterung sowohl, wie auch der Verseifung ihrer Ester Hindernisse entgegen, wie man sie ähnlich nur mehr bei den diorthosubitituierten Benzoësäuren und Naphtoësäuren und deren Ester gefunden hat. Bekanntlich haben Heyl und V. Meyer[1]) auf das analoge Verhalten der Triphenylessigsäure und der diorthosubstituierten Benzoësäuren „eine neue Behandlung des Benzolproblems“ zu begründen versucht; ihre Anschauungen sind nicht unwidersprochen geblieben[2]).

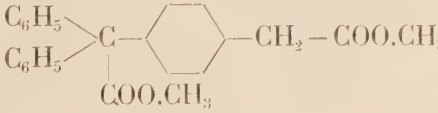
Das sehr abweichende Verhalten primärer und tertiärer aromatischer Säuren beim Verestern und Verseifen dürfte unter Umständen ein leichtes Mittel abgeben, um die verschiedenen Säuren und neutralen Ester solcher arylierter zweibasischer Sauren herzustellen, welche den Doppelcharakter der genannten Säuren aufweisen. Sollte es gelingen, z. B. folgende Säure zu gewinnen



die sowohl primär wie auch tertiär ist, so ist zu erwarten, daß durch direkte Veresterung mit Methylalkohol und Salzsäure sich vorwiegend der folgende saure Ester bilde:



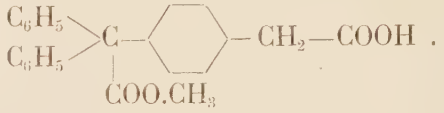
Aus dem Kalisalz der Säure würde mit Methyljodid der neutrale Ester entstehen:



[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 2776, 3195 (1895).

[2]) Brühl, Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 2981 (1905); Petrenko-Kritschenko, ebenda **28**, 3203 (1905); Bistrzycki bei Geipert Inaug.-Dissert., Freiburg, Schweiz (1900), S. 15.

und bei der Verseifung dieser Verbindung dürfte sich leicht der zweite Säureester erhalten lassen:



Untersuchungen in diesem Sinne sind bereits im Gange.

5. Salze der Triphenylessigsäure und der Diphenyl-p-Tolylessigsäure.

Salze der Triphenylessigsäure.

In der Einleitung (Seite 5) wurde hervorgehoben, welchen Schwierigkeiten Elbs und Tölle begegnet waren, Salze der Triphenylessigsäure herzustellen. Analysiert wurde von ihnen nur ein normales Silbersalz, das sie neben einem basischen Silbersalz erhalten hatten; auch die Verbindungen mit Kupfer, Cadmium und Blei sind nach ihnen basische Salze. — Es ist mir nun gelungen, eine Anzahl Salze dieser Säure aus dem Ammoniumsalz herzustellen, die sich als normal zusammengesetzt erwiesen.

Das Ammoniumsalz krystallisiert aus der Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniakwasser in langen feinen Nädelchen aus; sie lösen sich schwer in kaltem Wasser, sind jedoch leicht löslich in kaltem Aethylalkohol, noch leichter in Methylalkohol[1]). Beim Erhitzen mit Wasser zersetzt sich das Salz vollständig in freie Säure und Ammoniak. Auch an der Luft verwittert es und verliert nach einigem Stehen alles Ammoniak neben Krystallwasser. Dies mag auch der Grund sein, daß von einer großen Anzahl von Analysen kein sicheres Resultat für seinen Krystallwassergehalt gewonnen werden konnte. Nur in einem Falle (I) stimmten die Kohlenstoffzahlen auf 1 Mol. Krystallwasser, während in der Mehrzahl der Fälle (z. B. Analyse II und III.) sich die erhaltenen Resultate den Werten für $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser nähern.

---

[1]) Über das ähnliche Verhalten eines Natriumsalzes vergl. J. Gyr, Ber. d. D. chem. Ges. **40**, 1213 (1907).

I. 0,1603 g Subst. gaben 0,4380 g CO_2, 0,1020 g H_2O.
II. 0,2167 g „ „ 0,5678 g „ 0,1347 g „
III. 0,2125 g „ „ 0,5606 g „ 0,1314 g „
IV. 0,2207 g „ „ 8,4 ccm N, bei 20° und 709.5 mm.

Gefunden:	%C	%H	%N
I.	74,52	7,07	—
II.	71,46	6,91	—
III.	71,94	6,87	—
IV.	—	—	4,08

Berechnet f. $C_{20}H_{19}O_2N + H_2O$: 74,30% C; 6,50% H; 4,34% N.
„ „ $C_{20}H_{19}O_2N + 1^1/_2 H_2O$: 72,29% C; 6,63% H; 4,22% N.

Das Kaliumsalz scheidet sich aus der Lösung der Säure in überschüssiger verdünnter Kalilauge in feinen weißen Nadeln ab. Es gelang zwar, dieses Salz aus einer sehr konzentrierten wässerigen Lösung umzukrystallieren; doch neigt es dabei, wie schon Elbs und Tölle bemerkten, stark zur Dissoziation.

I. 0,9723 g luftrockene Subst. gaben bei 120° 0,1253 g H_2O.
II. 0,4644 g „ „ „ „ 120° 0,0582 g H_2O.

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$C_{20}H_{15}O_2K + 1^1/_2$ aq.
H_2O 12,89%	12,53%	12,12% H_2O.

III. 0,8442 g wasserfreie Subst. gaben 0,2190 g K_2SO_4.

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{15}O_2K$
K 11,65	12,01%.

Die übrigen Salze wurden aus einer mit Wasser mäßig verdünnten alkoholischen Lösung des Ammoniumsalzes durch Ausfällen genommen.

Das Baryumsalz, mit Baryumchlorid gefällt, bildet einen weißen Niederschlag von mikroskopischen Nädelchen. 0,4515 g Subst., bei 120° getrocknet gaben 0,1468 g $BaSO_4$,

Gefunden	Berechnet für $[C_{20}H_{15}O_2]_2$ Ba
Ba 19,14%	19,31%.

Das Strontiumsalz, feine, weiße Nädelchen.

0,6093 g wasserfreie Substanz gaben 0,1711 g $SrSO_4$.

Gefunden	Berechnet für $[C_{20}H_{15}O_2]_2Sr$
Sr 13,39%	13,24%.

Das Kupfersalz, hellgrüner Niederschlag von gefiederten Blättchen.

0,9583 g Subst. (wasserfrei) gaben beim Zersetzen mit Salpetersäure (1,152) und Elektrolysieren 0,0972 g Cu.

Gefunden	Berechnet für $[C_{20}H_{15}O_2]_2Cu$.
Cu. 10,14%	9,97%.

Salze der Diphenyl-p-tolylessigsäure.

Das Ammoniumsalz. Die Diphenyl-p-tolylessigsäure ist schon in der Kälte in wenig Ammoniakwasser löslich; wird diese Lösung erwärmt, so gerinnt sie zu einem Brei von feinen, nadelförmigen Krystallen. In überschüßigem Ammoniakwasser gehen diese in der Wärme neuerdings in Lösung, und daraus krystallisiert das Ammoniumsalz in feinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nädelchen mit 1 Mol. Krystallwasser. Das Salz ist in Wasser schwer löslich; in heißem Wasser zersetzt es sich unter Abgabe von Ammmoniak in die freie Säure. In starkem kaltem Alkohol löst es sich leichter als die freie Säure selbst und krystallisiert auf Zusatz von Wasser wieder aus.

I. 0,2022 g Subst. gaben 0,5555 g CO_2 u. 0,1265 g H_2O.
II. 0,2185 g Subst. gaben 8,5 ccm N bei 19,5° u. 705 mm.

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$C_{21}H_{21}O_2N + 1$ aq
C 74,93 %	—	74,78 %
H 6,95 %	—	6,82 %
N —	4,15 %	4,15 %.

Das Natriumsalz krystallisiert aus einer heißen Lösung der Säure in überschüssiger Natronlauge in Nadeln aus.

0,5368 g wasserfreie Substanz gaben 0,1123 g Na_2SO_4.

Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{17}O_2Na$
Na 6,79 %	7,11 %.

Das Kaliumsalz scheidet sich aus einer heißen Lösung der Säure in Kalilauge in sechsseitigen Prismen ab.

0,5342 g wasserfreie Substanz gaben 0,1372 g K_2SO_4.

Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{17}O_2K$
K 11,53 %	11,51 %.

Das Bariumsalz; weißer Niederschlag von mikroskopischen Nädelchen.

0,4165 g Subst. gaben 0,1275 g $BaSO_4$.

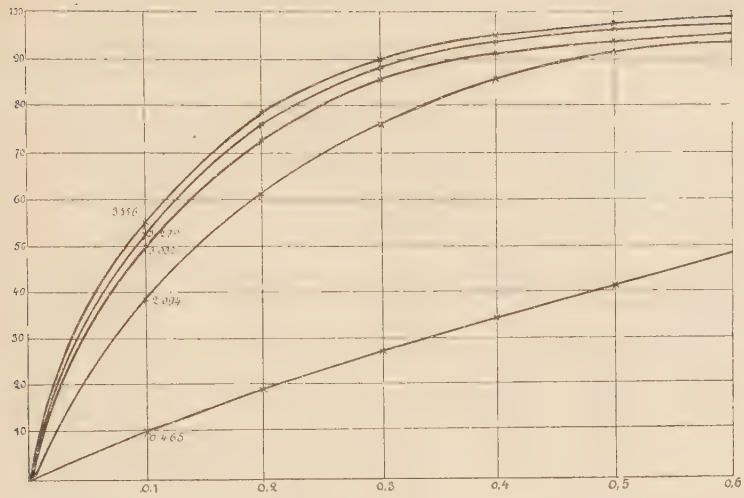
Gefunden	Berechnet f. $(C_{21}H_{17}O_2)_2Ba$
Ba 18,02 %	18,58 %.

Das Bleisalz; amorpher, weißer Niederschlag.

0,4191 g Subst. gaben 0,1540 g $PbSO_4$.

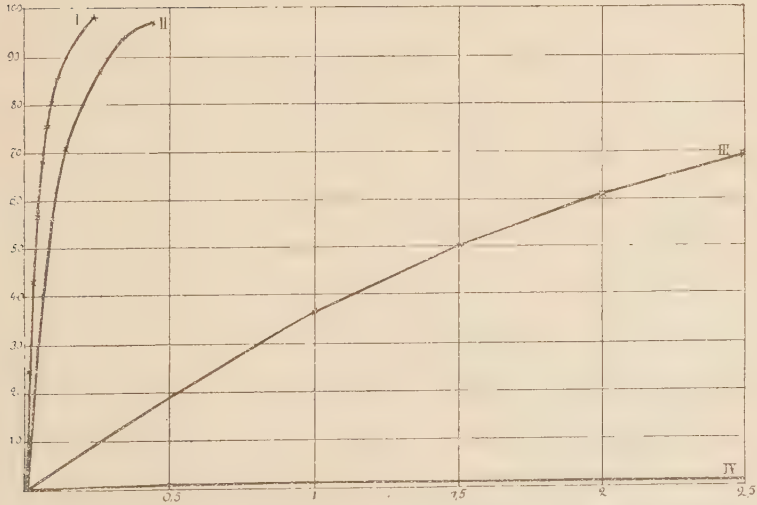
Gefunden	Berechnet f. $(C_{21}H_{17}O_2)_2Pb$
Pb 25,10 %	25,57 %

Fig. I.



Entwässerung des Methylalkohols.

Fig. II.



Esterifikation der Essigsäure I, Phenylessigsäure II, Diphenylessigsäure III. und Triphenylessigsäure IV.

Druckfehler.

Seite	8	Zeile	3	v. u.	lies Siemiradzki statt „Siemirapzki“.
„	9	„	2	v. u.	„ sciences physiques statt „sciencesp hysiques“.
„	34	„	3	v. u.	„ sorgfältigsten statt „sorgsfältigsten“.
„	39	„	16	v. o.	„ Triphenylessigsäure statt „Tryphenylessigsäure“.
„	39	„	17	v. o.	„ Triphenylacrylsäure st. „Tryphenylacrylsäure“.
„	43	„	8	v. u.	„ (16.50) statt (16.)50.
„	52	„	16	v. u.	„ Essigsäure statt „Essigsäuren“.
„	56	„	10 u. 21	v. o.	in Tabelle 37 und 38 ist der Ausdruck „Äthylester der Verseifungskonstante“ zu trennen. Äthylester der“ bezieht sich auf die Kolonne der darunter benannten Säuren. — „Verseifungskonstante“ auf die zwei Zahlen-Kolonnen.
„	61	„	18	v. o.	lies Eintritt statt „Eintrit“.
„	61	„	19	v. o.	„ Essigsäuremethylesters statt „Essigsäurenmethylesters“.
„	61	„	20	v. o.	„ Phenylgruppen statt „Penylgruppen“.
„	62	„	12	v. o.	„ als der Essigsäureester statt „als Essigsäureester“.
„	63	„	13	v. o.	„ sauren statt „Säuren“.
„	63	„	14	v. o.	„ Säuren statt „Sauren“.
„	63	„	2 u. 3	v. u.	lies (1895) statt „(1905)“.